



Etude de la redistribution des dopants et des éléments d'alliages lors de la formation des siliciures

Khalid Hoummada

► To cite this version:

Khalid Hoummada. Etude de la redistribution des dopants et des éléments d'alliages lors de la formation des siliciures. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paul Cézanne - Aix-Marseille III, 2007. Français. NNT : . tel-00345420

HAL Id: tel-00345420

<https://theses.hal.science/tel-00345420>

Submitted on 9 Dec 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ PAUL CEZANNE AIX-MARSEILLE III

Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme

N° | | | | | | | | | | | | | |

Thèse de doctorat

TITRE :

Etude de la redistribution des dopants et des éléments d'alliages lors de la formation des siliciures

Pour obtenir le grade de:

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ Paul CEZANNE

Discipline : Science des Matériaux

Ecole doctorale : Physique et Science de la Matière

Présentée et soutenue publiquement par

Khalid HOUMMADA

Soutenue le 24 octobre 2007 devant le jury suivant :

JURY

M BLAVETTE D.	Professeur, GPM – Rouen, IUF	(Examineur)
M BRECHET Y.	Professeur, LTPCM/INPG – Grenoble, IUF	(Rapporteur)
Mme CARRON V.	Docteur - Ingénieur, CEA - LETI -Grenoble	(Examineur)
M LAVOIE C.	Docteur - Ingénieur, IBM - Yorktown (E-U)	(Rapporteur)
M MANGELINCK D.	Chargé de recherche, L2MP/CNRS - Marseille	(Directeur de thèse)
Mme PERRIN C.	Maitre de conférences, L2MP/UPC-Marseille	(Tuteur)

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe Réactivité et Diffusion aux Interfaces (L2MP) sur le site de l'Université Paul Cézanne à Marseille sous la direction de Dominique Mangelinck.

Tout d'abord, je remercie Rachid Bouchakour de m'avoir accueilli dans le Laboratoire Matériaux et Microélectronique de Provence (UMR 6137).

Je remercie Didier Blavette, Professeur des universités à Rouen, membre de l'Institut Universitaire de France, Directeur du Groupe de Physique des Matériaux, d'avoir accepté la réalisation des expériences de sonde atomique tomographique dans son laboratoire sur nos échantillons et d'avoir participé au jury.

J'adresse mes sincères remerciements à Yves Brechet, Professeur à l'Institut National Polytechnique de Grenoble, membre de l'Institut Universitaire de France. Sa réputation dans le monde des sciences des matériaux fait de lui un homme très sollicité et je lui suis reconnaissant d'avoir pu garder un peu de son temps précieux pour juger ce travail.

Je remercie également Christian Lavoie, Ingénieur - Docteur à IBM (Etats-Unis), Professeur à l'Ecole Polytechnique de Montréal (Canada), d'avoir accepté d'être rapporteur de ce travail.

Je remercie Véronique Carron, Ingénieur- docteur au LETI-CEA pour les mesures SIMS réalisées au LETI et pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Il m'est extrêmement agréable de remercier Dominique Mangelinck, chargé de recherche au CNRS(L2MP), qui a assuré la direction de cette thèse. Sa grande compétence scientifique dans ce domaine et son soutien constant m'ont permis de travailler dans des conditions idéales. Sa disponibilité m'a permis de réaliser ce travail avec tout le soin et la rigueur nécessaires. Il donne un relief singulier à la recherche, de par son regard toujours positif et optimiste. Je tiens à le remercier pour toute la confiance qu'il m'a accordée au cours de ces trois années.

Je voudrais également remercier Carine Perrin-Pellegrino, maître de conférences à l'université Paul Cézanne, pour avoir accepté d'encadrer cette thèse. Elle a su partager aussi bien ses compétences scientifiques et techniques que sa bonne humeur.

Je remercie Alain Portavoce, chargé de recherche au CNRS (L2MP), pour les manip Auger, les nombreuses discussions que nous avons eues notamment sur le transport de la matière, ses conseils et son enthousiasme.

J'adresse aussi mes remerciements à Emmanuel Cadel, Ingénieur de recherche au CNRS (GPM) qui a montré beaucoup d'intérêt pour ce travail et qui a pu me faire partager son expérience dans le domaine de la sonde atomique tomographique. Je lui suis reconnaissant pour le temps qu'il

a accordé à la réalisation des expériences de sonde atomique topographique et pour le temps qu'il m'a consacré durant les deux semaines que j'ai passées au GPM.

Je remercie également Magali Putéro, maître de conférences à l'université Paul Cézanne, pour les nombreuses discussions que nous avons eues et sa bonne humeur. Ses connaissances, ses conseils lors de nombreuses discussions ont été précieux.

Je remercie Rachid Daineche, Ingénieur de recherche à l'université Paul Cézanne pour avoir réalisé les nombreuses mesures SIMS. Je remercie aussi Fabrice Nemouchi, Post-doctorat au LETI à Grenoble qui a réalisé les échantillons qui ont été nécessaires pour l'étude de la diffusion des dopants dans les siliciures de nickel. De même, je remercie János Làbar, professeur à Budapest, pour les expériences TEM et son accueil chaleureux Budapest.

Ma gratitude s'adresse aussi à Thomas Osipowicz chercheur de la "National University of Singapore", pour l'analyse des échantillons par RBS. Je remercie par la même occasion Christophe Girardeaux, Professeur à l'université Paul Cézanne, pour les expériences Auger ainsi que l'apport de ses connaissances au cours des réunions.

Toute ma reconnaissance à Claire Bergman, Directrice de recherche au CNRS (L2MP), pour sa contribution tout au long de cette thèse et notamment la confiance totale qu'elle m'a accordée pour la réalisation des expériences de DSC.

Je tenais également à souligner l'investissement de Benjamin Duployer, Ingénieur d'étude à L2MP et je le remercie tout particulièrement pour ses compétences techniques dans de nombreux domaines.

Je remercie aussi Loeizig Ehouarne, Doctorant, qui s'est montré toujours disponible et enjoué. C'était un grand plaisir de partager le même bureau que lui.

Je remercie également Ivan Blum, futur doctorant, pour son aide pendant son stage de DEA sur la suite de ce travail. J'ai eu plaisir à travailler avec lui.

Je remercie Franck Bassani, Chargé de recherche au CNRS pour les expériences d'AFM qu'il a réalisées. Les doctorants présents (notamment Delphine, Cédric, Roberto, Pascal, Chérif, Khalyd,...) sont aussi responsables de la bonne ambiance de ces trois ans de thèse et je tiens naturellement à les en remercier.

Je remercie toutes les gestionnaires du laboratoire pour l'aide administrative qu'elles m'ont apportée lors de ces trois années (et en particulier Christiane Horoyan et Mireille Faure).

Une pensée particulière pour Patrick Gas, ce travail est le fruit de son investissement et de son enthousiasme.

Sommaire

Introduction	1
Chapitre I : Généralités sur les siliciures	3
I. Le rôle des siliciures en microélectronique	3
II. Généralités sur la diffusion réactive	5
II.1. Rappel sur la diffusion	5
II.1.a. Mécanismes de diffusion	5
II.1.b. Equations de Fick	6
II.1.c. Solution de l'équation de Fick en milieu semi-infini	7
- Cas d'une concentration superficielle constante sur monocristal	7
- Cas général d'un monocristal	7
II.1.d. De la loi de Fick vers l'équation de Nernst-Einstein	9
II.2. Formation des phases	11
II.2.a. Croissance d'une seule phase par réaction à l'état solide	11
II.2.b. Germination	12
II.2.c. Croissance latérale	14
II.2.d. Croissance normale	16
II.2.e. Croissance « linéaire-parabolique » : Loi de Deal et Grove	21
II.2.f. Croissance simultanée de deux phases A_2B et AB	23
II.2.g. Couple de diffusion : croissance simultanée	25
II.2.h. Croissance en film mince	25
II.2.h.1. Formation séquentielle des phases	25
II.2.h.2. Première phase	26
II.2.h.3. Les contraintes et déformations mécaniques lors de la réaction d'un film mince avec un substrat	26
III. Revue sur la formation des siliciures de Ni, Pt et Pd en films minces	27
III.1. Formation des siliciures de nickel	28
- Diagramme de phase Ni-Si	28
- Films minces de siliciures de Ni	29
III.2. Formation des siliciures de platine	33
- Diagramme de phase Pt-Si	33
- Films minces de siliciures de Pt	35
III.3. Formation des siliciures de palladium	36
- Diagramme de phase Pd-Si	36
- Films minces de siliciure de Pd	38
IV. Siliciures de nickel allié en platine ou en palladium	39
1. Systèmes Ni-Pt et Ni-Pd	39
2. Intérêt des éléments d'alliages pour le procédé Salicide	40
3. Effet des éléments d'alliages sur la siliciuration	42
4. Siliciuration par réaction des bicouches (Ni, Pt) et (Ni, Pd)	43
5. Redistribution des éléments d'alliage	44
V. Redistribution des dopants	45
1. Généralités sur la redistribution des dopants dans les siliciures	45
2. Redistribution des dopants dans les siliciures de nickel	47
Conclusion	50
Références	50

Chapitre II : Techniques expérimentales 57

Introduction 57

I. Techniques d'élaboration des couches minces et des siliciures massifs 57

I.1. Nettoyage des substrats..... 57

I.2. Pulvérisation cathodique..... 57

I.3. Elaboration des siliciures massifs avec un four à lévitation 59

II. Diffraction et réflectivité des rayons X..... 60

II.1. Diffraction des rayons X..... 60

a. Principe de la diffraction des rayons X 60

b. Identification des phases et géométrie..... 61

c. Dispositif de diffraction..... 62

II.2. Réflectivité des rayons X en incidence rasante..... 63

a. Indice complexe de réfraction 63

b. Réflexion totale 64

c. Réflexion spéculaire 65

III. Résistivité quatre pointes..... 66

IV. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) 67

IV.1. Principe de fonctionnement de la DSC..... 67

IV.2. Analyse en film mince par DSC 69

V. Rétrodiffusion de particules chargées (RBS)..... 70

Principe de la RBS 70

VI. Spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS)..... 71

VI.1. Principe de fonctionnement 71

VI.2. Calibrations en profondeur et en concentration 74

VI.3. Les limites : artefacts du SIMS 75

VII. Microscopie électronique en transmission 76

VII.1. Principe de la microscopie électronique en transmission (MET) 76

VII.2. Analyse dispersive des rayons X 77

VII.3. Préparation des échantillons pour le MET..... 78

VIII. Sonde atomique tomographique (SAT)..... 79

VIII.1. La microscope ionique..... 79

VIII.2. La sonde atomique classique 80

VIII.3. La sonde atomique tomographique..... 82

VIII.4. La sonde atomique tomographique assistée par laser 83

VIII.5. Préparation des échantillons pour SAT..... 84

Référence..... 85

Chapitre III : Résultats 87

I. Réaction d'un film mince métallique pur avec un substrat de Si(100) 87

A. Les siliciures de nickel : Ni/Si(100)..... 87

A.1. Caractérisation après dépôt..... 87

A.2. Caractérisation par diffraction des rayons X *in situ* 89

A.3. Mesures par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) 91

A.4. Mesures de réflectivité des rayons X *in situ* à l'ESRF 95

Résumé 96

B. Les siliciures de palladium : Pd/Si(100) 96

B.1. Caractérisation après dépôt..... 96

B.2. Caractérisation par DRX *in situ* 97

B.3.	Mesure par calorimétrie différentielle à balayage	99
	Résumé	101
C.	Les siliciures de platine : Pt/Si(100)	101
C.1.	Caractérisation après dépôt	101
C.2.	Caractérisation par la DRX <i>in situ</i>	102
C.3.	Mesure par calorimétrie différentielle à balayage	104
	Résumé	107
II.	Réaction à basse température d'un film mince de nickel allié en Pt :	
	Ni(Pt)/Si(100)	108
A.	Réaction d'un film de nickel allié avec 5% Pt à partir d'une cible Ni _{0.95} Pt _{0.05}	108
II.A.1.	Caractérisation du dépôt	108
II.A.2.	Mesures <i>in situ</i>	109
II.A.2.a.	Phases formées	109
II.A.2.b.	Cinétique de formation	112
II.A.2.c.	Redistribution du platine	116
II.A.3.	Mesures ex situ	117
II.A.3.a.	Phases formées	117
II.A.3.b.	Redistribution du platine	119
	Résumé	122
B.	Réaction d'un film de nickel allié avec 3% Pt à partir de la co-dépôt	122
B.1.	Caractérisation après dépôt	122
B.2.	Phases formées lors d'un recuit : DRX <i>in situ</i>	128
B.3.	Recuit à 290°C pendant 1 heure : sonde atomique tomographique..	129
	Résumé	131
C.	Réaction d'un film de nickel allié avec des différentes concentrations en Pt à partir du co-dépôt de Ni et Pt	132
III.	Réaction d'un film mince de nickel allié en Pd à partir d'une cible	
	Ni_{0.95}Pd_{0.05}: Ni(Pd)/Si(100)	135
III.1.	Mesures par DRX <i>in situ</i>	135
III.2.	Redistribution du palladium	136
IV.	Redistribution de l'arsenic lors de la siliciuration	137
A.	Caractérisation structurale et électrique de la phase NiSi	137
B.	Morphologie de surface et d'interface	138
C.	Redistribution de l'arsenic après RTP à 500°C	140
D.	Optimisation des conditions expérimentales du SIMS	142
E.	Redistribution de l'arsenic après recuit avec le SIMS optimisé	146
F.	Diffusion de l'arsenic dans les phases NiSi et Ni ₂ Si	148
F.1.	Caractérisation des échantillons	149
F.2.	Diffusion de l'As dans NiSi et Ni ₂ Si	151
	Conclusion	154
	Références	155

Chapitre IV : Discussion

I.	Formation des phases en films minces	157
1.	Premiers stades de formation : interdiffusion, germination et croissance latérale des siliciures	157
2.	Formation contrôlée par la diffusion réactive	163
	• Croissance de Pd ₂ Si	165
	• Croissance de Pt ₂ Si pour des épaisseurs de platine inférieures à 60 nm ..	167

Sommaire

• Croissance de Ni_2Si par réaction de Ni(5%Pt)	169
• Comparaison des systèmes	171
3. Croissance séquentielle et simultanée dans la direction normale	174
4. Phases transitoires	178
5. Influence des éléments alliés sur la croissance	180
Conclusion	184
II. Redistribution	184
1. Solubilité du platine dans les siliciures de Ni	184
2. Diffusion	188
3. Redistribution du platine.....	189
4. Redistribution de l'arsenic	195
Conclusion	199
Références	200
Conclusion générale	203
Annexes	209

Introduction

L'industrie de la microélectronique est gouvernée depuis plus de trente ans par la miniaturisation des dimensions caractéristiques des composants CMOS (Complementary Metal Oxyde Silicon). Cette miniaturisation est envisagée jusqu'à des dimensions de l'ordre d'une dizaine de nanomètres. Pour atteindre cet objectif, il faut changer à la fois les procédés d'élaboration et l'architecture des dispositifs mais également introduire de nouveaux matériaux dans les filières nanoélectroniques.

En général, les siliciures servent à établir des contacts dans les structures CMOS grâce à leurs faibles résistivités. L'utilisation des siliciures permet d'augmenter la vitesse de commutation en réduisant les résistances de contact et d'interface dans les transistors MOS. Elle est même envisagée pour remplacer le poly Si de la grille des transistors FUSI. Aujourd'hui, l'industrie microélectronique utilise principalement TiSi_2 et CoSi_2 , mais avec la réduction de la taille des composants, ces derniers atteignent leurs limites de fiabilité, ce qui impose l'intégration de nouveaux composés. Le choix du siliciure doit en conséquent tenir compte de ses propriétés électriques mais aussi de ses caractéristiques thermocinétiques et métallurgiques (stabilité thermique, espèce mobile).

Actuellement, plusieurs siliciures sont en compétition pour l'application du procédé salicide (Self Aligned Silicide) pour les composants de dimensions inférieures à 45 nm (largeur de grille). L'un des plus prometteurs est le monosiliciure de nickel NiSi mais son intégration est limitée par sa stabilité thermique et son agglomération à haute température. Cependant, l'ajout d'une faible quantité de platine au film de NiSi résout le problème de stabilité thermique et améliore l'agglomération de la couche NiSi . Une autre alternative est d'utiliser le monosiliciure de platine PtSi , car la phase PtSi ne se transforme pas en une phase riche en silicium contrairement au cas du Ni, du Co et du Ti.

L'utilisation de nouveaux matériaux à une échelle nanométrique demande une bonne maîtrise des phénomènes mis en jeu (diffusion, réaction, ségrégation, redistribution et la cinétique de formation des phases). Il est devenu de plus en plus important de comprendre et de contrôler la réaction et la stabilité d'interface sur des échelles de quelques nanomètres. Cela implique l'utilisation de nouvelles techniques de caractérisation à cette échelle.

Notre étude à caractère fondamental a été réalisée pour comprendre, d'une part les mécanismes de croissance des phases lors de la réaction d'un film mince métallique pur ou allié avec un substrat de silicium monocristallin, d'autre part, d'examiner la redistribution de

Introduction

l'arsenic et du platine lors de la formation des siliciures de nickel. Les siliciures de platine, de palladium et de nickel pur ou allié en platine ont été l'objet de cette étude.

Nous avons couplé différentes techniques expérimentales et notamment la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la sonde atomique tomographique assistée par un laser femtoseconde (SAT) pour caractériser la croissance des siliciures. L'application de la DSC à l'étude de réactions de films minces, nous a aidées à comprendre la cinétique de formation des phases. Pour caractériser les interfaces à l'échelle nanométrique, la SAT s'est révélée être une technique unique et particulièrement adaptée.

Dans la première partie, nous commençons par un rappel du contexte industriel qui a motivé notre étude. Ensuite, nous abordons les phénomènes physico-chimiques et cinétiques permettant l'analyse et l'interprétation de nos résultats. Nous faisons également un état des connaissances reportées dans la littérature de tous les systèmes étudiés : Ni/Si, Pt/Si, Pd/Si et Ni(5%Pt)/Si.

Le chapitre II, décrit les techniques expérimentales et particulièrement la sonde atomique tomographique assistée par un laser femtoseconde.

Le chapitre III comprend trois parties. Tout d'abord, nous présentons les résultats sur la croissance des siliciures de nickel, de platine et de palladium. Ces résultats sont obtenus principalement par DRX et DSC. Ensuite, nous abordons les résultats concernant le système ternaire Ni-Pt-Si en décrivant la séquence des phases et la redistribution du platine lors de la formation des siliciures de nickel alliées. Dans cette partie, les résultats sont obtenus principalement par DRX, DSC, RBS et SAT. Dans la dernière partie, nous présentons les résultats concernant la redistribution de l'arsenic dans la structure NiSi/Si recuite à différentes températures. Les profils de l'arsenic sont mesurés principalement par spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS).

Dans le chapitre IV, nous discutons les résultats obtenus sur les différents systèmes autour de chaque phénomène (germination, croissance, solubilité et diffusion).

Finalement, la conclusion souligne les apports de ce travail et présente les perspectives qu'il a ouvertes.

Chapitre I : Généralités sur les siliciures

I. Le rôle des siliciures en microélectronique

Les siliciures sont largement utilisés depuis plusieurs années en microélectronique. En effet, leurs propriétés électriques sont exploitées pour réaliser les contacts et les interconnexions, car leur faible résistivité est nécessaire pour véhiculer rapidement les informations. De plus, les siliciures présentent certains avantages comme une grande possibilité de miniaturisation et une grande stabilité thermique. Les siliciures entrent dans la fabrication de nombreux composants dont les transistors CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) qui sont des éléments de base des circuits logiques. Initialement, les siliciures étaient utilisés dans les transistors pour abaisser la résistance carrée du silicium fortement dopé. En plus de leur stabilité thermique, ils se passivent très bien dans l'oxygène de l'atmosphère.

Le procédé d'autoalignement « Salicide » (Self-aligned Silicide) a relancé l'intérêt pour ces composés car il permet de former le siliciure sélectivement sans passer par l'utilisation d'un masque qui est une étape assez longue. Ce procédé peut se résumer en quatre étapes : la figure 1 illustre les quatre étapes principales que l'on peut décrire ainsi :

Etape 1 : Nettoyage par voie chimique du silicium à la surface du dispositif.

Etape 2 : Dépôt d'une couche de métal sur toute la surface de la plaquette de silicium.

Etape 3 : Recuit thermique rapide permettant la formation du siliciure par réaction à l'état solide entre le métal et le silicium. Seul le métal en contact avec le silicium réagit, celui en contact avec l'oxyde ne réagit pas.

Etape 4 : Attaque sélective par acide permettant le retrait du métal qui n'a pas réagi car la solution choisie est très réactive avec le métal mais elle l'est très peu avec le siliciure et l'oxyde de silicium.

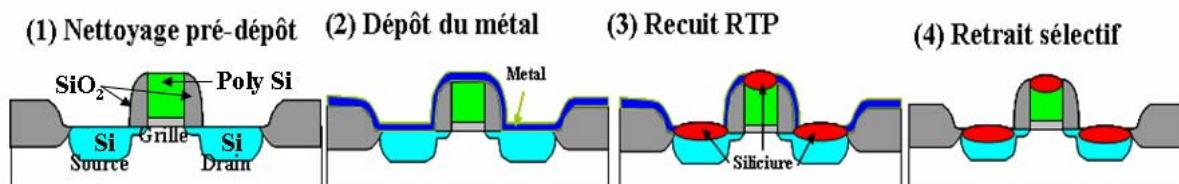


Figure 1 : Etapes du procédé Salicide permettant la fabrication des contacts au niveau de la source, du drain et de la grille d'un transistor CMOS.

Une partie du silicium dopé au niveau des zones actives est consommé lors de la métallisation, mais il reste suffisamment de silicium dopé pour que le transistor fonctionne correctement. Il est clair que la maîtrise du procédé « Salicide » nécessite une bonne connaissance des interactions entre le métal et le silicium et de la redistribution des dopants dans les siliciures et le silicium.

Pour les applications de la microélectronique, il est très important que les siliciures ne réagissent pas avec SiO_2 pour l'utiliser dans des procédés d'autoalignement. Mais parmi les candidats susceptibles de servir dans les applications ULSI (Ultra-Large Scale Integration), seuls quelques siliciures possèdent à la fois les bonnes propriétés électriques, mécaniques, thermodynamiques et de stabilité thermique. Les siliciures les plus adaptés pour ce type de procédé sont WSi_2 , PtSi , TiSi_2 , CoSi_2 , NiSi .

Du fait de l'évolution technologique en microélectronique (loi de Moore), la miniaturisation des composés se fait de plus en plus inéluctable. Aujourd'hui, l'industrie microélectronique utilise principalement TiSi_2 et CoSi_2 mais la réduction des dimensions des composants impose l'intégration de nouveaux composés tels que NiSi , car les siliciures de titane et le cobalt atteignent leurs limites en terme de fiabilité. En effet, le monosiliciure de nickel, qui possède les mêmes caractéristiques de résistivité que le disiliciure de cobalt, présente de nombreux avantages :

- un faible budget thermique, expliqué par la très grande diffusivité du nickel dans les siliciures.
- une résistivité quasi équivalente à CoSi_2 tout en consommant 35% de silicium en moins, ce qui est très prometteur pour les applications de type SOI (Silicon On Insulator).
- son utilisation en couches plus fines ce qui génère moins de contraintes de croissance.
- les formations de Ni_2Si et surtout de NiSi sont contrôlées par la diffusion de Ni qui est l'espèce diffusante majoritairement. Ceci limite le problème de partage « bridging » entre la source (ou le drain) et la grille.
- alors que le germanium retarde la formation de CoSi_2 , il est possible de former la phase NiSi sur substrat SiGe .

Malgré ces avantages, NiSi présente aussi quelques inconvénients : à haute température, celui-ci a tendance à s'agglomérer et dès 700°C , en présence de Si, il se transforme en NiSi_2 (phase davantage résistive). La diffusion du Ni est rapide dans le Si.

La miniaturisation toujours plus poussée et l'augmentation des performances des circuits intégrés requièrent des études avancées aussi bien sur les propriétés de base des matériaux utilisés pour la métallisation que sur la caractérisation morphologique ou structurale très fine

(dorénavant à l'échelle nanométrique). Pour résoudre les difficultés rencontrées, il est nécessaire de relier les propriétés d'usage des films à leurs caractéristiques microstructurales ainsi qu'aux conditions d'élaboration propres au procédé utilisé en tenant compte des contraintes qui peuvent se développer en cours de synthèse. La siliciuration est un phénomène complexe. En effet, la croissance (ou la consommation) des phases est couplée et dépend du bilan de matières aux interfaces qui dépend lui-même des flux de plusieurs espèces. Cette étape demande une bonne maîtrise de la formation des phases, de leurs cinétiques et des phénomènes mis en jeu, pour fournir une réponse globale et prévisionnelle à la réalisation des transistors avec un nouveau matériau.

A l'avenir, les études seront clairement focalisées sur la compréhension à une échelle nanométrique ou atomique des problèmes posés par l'intégration des circuits futurs : analyse de la formation des siliciures en termes de germination croissance, analyse de la structure et de la microstructure des phases.

II. Généralités sur la diffusion réactive

La préparation des siliciures par réaction métal/silicium est un exemple de «diffusion réactive». L'intérêt appliqué de la diffusion réactive a motivé de nombreuses études des cinétiques et des mécanismes de réaction à l'état solide¹.

La diffusion réactive se compose de deux phénomènes principaux: la diffusion des éléments à travers la phase qui se forme et la réaction entre les éléments à l'interface, mais de nombreux autres mécanismes jouent aussi un rôle. Dans cette partie, nous nous bornerons à rappeler les éléments nécessaires à la suite de notre étude.

II.1 Rappel sur la diffusion

Dans cette partie, nous commencerons par un rappel sur les phénomènes de diffusion en général, dans un matériau. Ensuite, nous présenterons le cas de la diffusion réactive.

II.1.a. Mécanismes de diffusion

Les phénomènes de diffusion atomique ont été décrits dans de nombreux ouvrages^{2,3}; nous ne présenterons que les éléments principaux.

Le phénomène de diffusion est un processus thermiquement activé qui correspond à la migration des particules (atomes, ions, électrons libres) à l'intérieur d'un système. Le déplacement effectif de ces particules est dû à l'existence d'un gradient de potentiel qui peut être d'origine chimique (gradient de potentiel chimique), électrique (champ électrique),

mécanique (gradient de contraintes), ou thermique (gradient de température). Ce gradient représente la force motrice de la diffusion.

Dans un réseau cristallin, la migration des atomes est rendue possible par l'existence de défauts ponctuels (lacunes, sites interstitiels) ou étendus (dislocations, joints de grains).

Les principaux mécanismes de la migration des atomes dans les matériaux comme les intermétalliques sont :

- Mécanisme lacunaire : dans un matériau, il existe un certain nombre de sites non occupés par les atomes (appelés lacunes). Ces sites vacants vont permettre un déplacement plus au moins rapide selon la nature de l'atome qui migre et la concentration des lacunes. C'est le mécanisme le plus fréquent qui contrôle l'autodiffusion dans les métaux purs.

- Mécanisme interstitiel direct : l'atome migre dans le réseau en sautant d'un site interstitiel à un autre. Ce mécanisme concerne principalement les éléments de petite taille qui se dissolvent en position interstitielle (H, C, N pour les métaux). Ce mécanisme de diffusion permet un déplacement très rapide des atomes puisqu'il n'est pas limité par un nombre de défauts utilisables.

II.1.b. Equations de Fick

En présence d'un gradient de concentration $\partial C/\partial x$ (système unidirectionnel), il s'établit un flux d'atomes proportionnel à ce gradient : $J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$ **Équation 1**

où x est la position (cm), J le flux d'atomes par unité de surface et de temps ($\text{at}/\text{cm}^2.\text{s}$), D le coefficient de diffusion (cm^2/s) et $\partial C/\partial x$ le gradient de concentration.

En régime non permanent, il faut compléter l'équation de Fick par une équation-bilan, en écrivant qu'il y a conservation de la matière diffusante : $\frac{\partial J}{\partial x} = -\frac{\partial C}{\partial t}$ **Équation 2**

En combinant les deux équations et en supposant que D est indépendant de la concentration, on obtient l'équation de diffusion appelée généralement deuxième équation de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Équation 3}$$

Du point de vue mathématique, la deuxième équation de Fick est une équation différentielle linéaire du second ordre. Pour la résoudre, il est nécessaire de définir les conditions initiales et les conditions aux limites³.

Lorsque la diffusion s'effectue par un mécanisme unique sur un même domaine de température, le coefficient de diffusion D suit une loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad \text{Équation 4}$$

Les termes D_0 (terme pré-exponentiel) et Q (énergie d'activation) sont des caractéristiques du mécanisme de diffusion. C'est-à-dire que le premier terme correspond à la somme de la variation d'entropie liée à la fois à la formation des défauts et la migration des atomes, alors que l'autre terme correspond à la somme de la barrière énergétique de migration de l'atome et de l'énergie de formation des défauts.

II.1.c. Solution de l'équation de Fick en milieu semi-infini

- Cas d'une concentration superficielle constante sur monocristal (diffusion dans un solide semi-infini)

Lorsqu'on dépose une couche assez épaisse sur un monocristal, on peut considérer que la concentration à la surface et à l'interface est constante.

Soient les conditions initiales : $t = 0, x > 0 \quad C(x,0) = C_0$

Soient les conditions aux limites : $\forall t > 0, x = 0 \quad C(0,t) = C_s$

L'équation de Fick admet alors comme solution :

$$\frac{C(x,t) - C_s}{C_0 - C_s} = \operatorname{erf}\left(\frac{-x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad \text{Équation 5}$$

où erf désigne la fonction erreur ou intégrale de Gauss : $\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-u^2) du$

- Cas général d'un monocristal

Le profil après recuit peut être calculé numériquement en utilisant la seconde équation de

Fick :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad \text{Équation 6}$$

où $C(x,t)$ est la concentration à la profondeur x et au temps t , et D est le coefficient de diffusion. Cette équation permet de calculer l'évolution de la concentration en chaque position et à chaque instant. L'équation doit être adaptée à des données discrétisées afin d'être utilisable dans un programme de simulation, la discrétisation de l'équation de Fick donne :

$$\frac{C_x^{t+1} - C_x^t}{\Delta t} = D \left[\frac{C_{x+1}^t - 2C_x^t + C_{x-1}^t}{\Delta x^2} \right] \quad \text{Équation 7}$$

Δt et Δx représentent respectivement le pas de temps et le pas en profondeur. Ces deux valeurs doivent satisfaire le critère de stabilité suivant : $\frac{2D\Delta t}{(\Delta x)^2} \leq 1$.

Ce critère implique que le pas de temps Δt soit, au maximum, le temps nécessaire pour diffuser sur une distance Δx .

Cette équation permet donc, par itérations successives, de calculer l'évolution du profil de concentration à chaque pas de temps. Elle permet ainsi de simuler un profil après un recuit d'une durée donnée. Cependant, dans le cas d'un matériau polycristallin, la diffusion est plus complexe car le coefficient de diffusion est différent, dans les grains et aux joints de grains.

- Cas de la diffusion dans un matériau polycristallin

Lors de la réaction d'un film métallique avec un substrat de silicium, il se forme en général des phases intermétalliques polycristallines comme pour les matériaux massifs. En plus des défauts ponctuels, les phases formées comportent également des défauts étendus, linéaires (dislocations) ou plan (surfaces, joints de grains, macles). Dans ces zones, il y a une discontinuité des propriétés du cristal : la structure cristalline est modifiée et en général de plus faible compacité. Il en résulte une inhomogénéité de diffusion : la présence des défauts étendus contribue à une accélération locale du transport de la matière. En général, les joints de grain sont les principaux défauts qui provoquent une variation de diffusion. Les facteurs qui influencent de façon remarquable l'homogénéité de diffusion sont alors évidemment la densité des joints de grain et les conditions de mesure. Dans ce cas, le modèle Fisher⁴ doit être utilisé, ce modèle prend en compte la diffusion dans le volume et dans les joints. Dans ce modèle, les joints de grain sont perpendiculaires à la surface. Ils ont un coefficient de diffusion en général plus élevé que le volume du grain. Ils constituent dans ce cas un court-circuit de diffusion. La figure 2 montre l'allure de la courbe iso-concentration autour d'un joint de grain dans le cas où l'élément diffusant est déposé en surface.

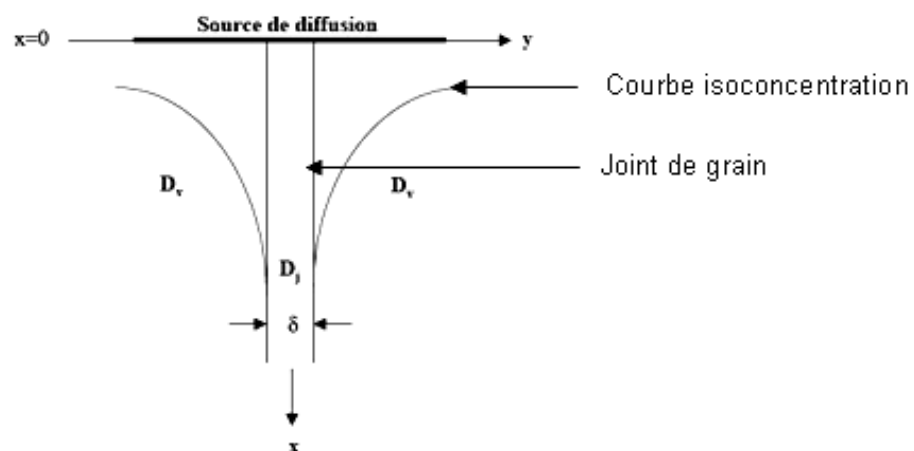


Figure 2 : Diffusion 2D autour d'un joint de grain selon le modèle de Fisher

On constate que les atomes diffusent majoritairement près de la surface et qu'une partie « utilise » le joint de grain pour diffuser plus profondément et rejoindre le volume du grain. Mais dans certains cas, un type de diffusion (aux joints de grains ou en volume) peut être négligé devant l'autre. Il existe donc trois régimes de diffusion qui ont été décrits par Harrison⁵. Ces trois régimes sont les suivants:

Régime A : forte pénétration volumique : lorsque la pénétration volumique est très supérieure à la taille des grains, les zones d'influence de deux joints de grains vont se recouper. On peut utiliser les solutions de l'équation de Fick, avec un coefficient apparent D_{app} donné par l'équation de Hart :

$$D_{app} = (1 - f)D_v + fD_j \quad \text{Équation 8}$$

Où f est la fraction volumique de sites cristallins situés dans les joints, D_j le coefficient de diffusion le long de ces sites et D_v , le coefficient de diffusion volumique.

Régime B : pénétration volumique intermédiaire : la diffusion se produit dans les joints et simultanément en volume à partir de la surface et latéralement à partir des joints. Les champs de diffusion des joints de grains n'interfèrent pas et il devient indispensable de disposer d'un modèle de joint de grain pour analyser la pénétration. Dans cette partie, nous ne détaillons pas les solutions ou les modèles qui sont proposés dans la littérature³.

Régime C : pénétration volumique négligeable : il s'agit de l'opposé du régime A : la pénétration volumique est très inférieure à celle dans les joints de grains. Du point de vue de la diffusion, on est en présence d'un matériau homogène de type 'joints de grains'. Théoriquement, on peut utiliser les solutions de l'équation de Fick et déterminer directement le coefficient de diffusion intergranulaire.

II.1.d. De la loi de Fick vers l'équation de Nernst-Einstein

La loi de Fick est basée uniquement sur la proportionnalité entre le flux d'atomes et le gradient de concentration mais elle ne tient pas compte d'autres phénomènes qui peuvent intervenir sur la diffusion. Cette limitation est parfaitement illustrée par l'expérience de Darken^{6,1} qui concerne un couple de diffusion ternaire FeC/FeCSi de même teneur en carbone. La loi de Fick ne prévoit aucun mouvement d'atomes de carbone puisque $C_c^{FeC} = C_c^{FeCSi}$. Or, les auteurs ont observé un appauvrissement de la concentration en carbone du côté de FeCSi au profit de FeC, comme le montre la figure 3. Ce phénomène s'explique par le fait que le silicium accroît l'activité thermodynamique du carbone qui va donc migrer vers la région pauvre en silicium.

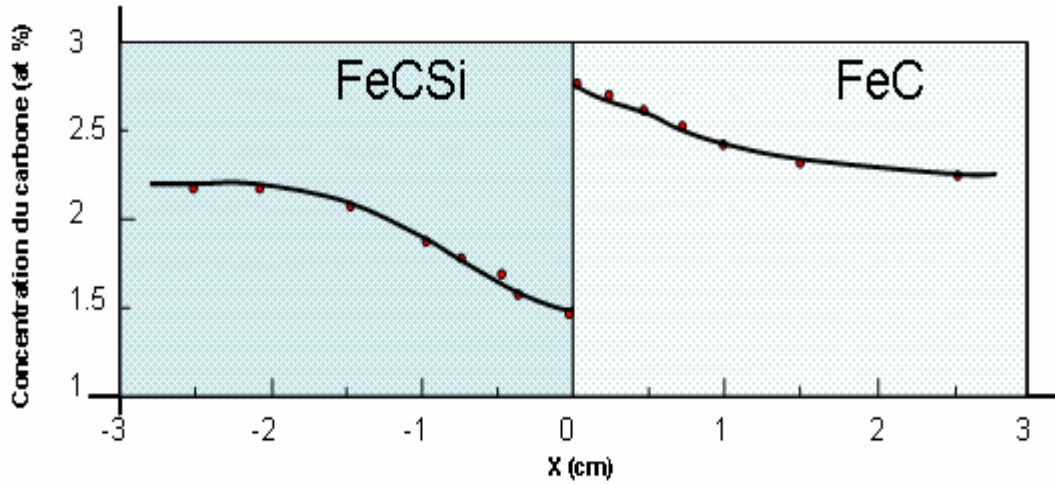


Figure 3 : Expérience de Darken : mise en évidence de la redistribution du carbone dans un couple de diffusion FeC/FeCSi après un recuit de 13 jours à 1050°C.

Pour décrire le mouvement des atomes dans un couple de diffusion, on doit alors utiliser un formalisme qui tient compte des potentiels chimiques de ses constituants comme l'équation de Nernst-Einstein.

$$J_i = -X_i N \frac{D}{K_B T} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad \text{Équation 9}$$

X_i : fraction atomique du constituant i dans la phase [at/at],

K_B : Constante de Boltzmann [eV.K⁻¹.at⁻¹]

N : nombre total d'atomes par unité de volume dans la phase [at.cm⁻³],

D_i : coefficient de diffusion du constituant i dans la phase [cm².s],

$\frac{\partial \mu_i}{\partial x}$: gradient de potentiel chimique dans la phase [eV. at⁻¹.cm⁻¹],

j_i : flux d'atomes i traversant la phase [at. cm⁻².s⁻¹]

Le potentiel chimique μ peut s'écrire sous la forme :

$$\mu = KT \log(a) = KT \log(\gamma X) \quad \text{Équation 10}$$

où a représente l'activité thermodynamique de l'élément diffusant, X sa fraction atomique dans la phase et γ son coefficient d'activité thermodynamique. L'équation de Nernst-Einstein

devient :

$$J = -XND \left(\frac{d\gamma}{dX} \frac{1}{\gamma} + \frac{dX}{dx} \frac{1}{X} \right) \quad \text{Équation 11}$$

où

$$J = -D \frac{dC}{dx} \left(1 + \frac{d\gamma}{dC} \frac{C}{\gamma} \right) \quad \text{Équation 12}$$

Avec $C = N.X$ (C concentration en at/cm^3)

Si la diffusion est isotopique, cela correspond à une solution infiniment diluée pour laquelle $\gamma=1$ et donc on retrouve l'équation de Fick. De même, on peut retrouver l'équation de Nernst-Einstein à partir de la loi de Fick dite « loi de Fick généralisée »

$$J = -D \frac{dC}{dx} + \frac{D}{KT} FC \quad \text{Équation 13}$$

Où F représente la somme des forces agissant sur le système. Dans le cas des forces chimiques, cette force est définie comme étant non proportionnelle au gradient de potentiel chimique :

$$F = -KT \frac{C}{\gamma} \frac{d\gamma}{dC}$$

II.2 Formation des phases

Les caractéristiques (cinétique, séquence ...) lors des réactions qui se produisent dans les films minces présentent des différences avec celles des réactions dans les matériaux massifs, différences qui sont essentiellement liées à l'épaisseur des films et à la présence de nombreuses interfaces^{7,8} par rapport au volume des films considérés. Une revue de la réaction à l'état solide entre un métal et le silicium est donnée par les travaux de Gas et d'Heurle⁹ et de Nicolet et Lau¹⁰.

Dans cette partie, nous détaillons les phénomènes mis en jeu pour former une phase en général. Ces phénomènes sont notamment la germination, la croissance latérale des germes, le transport de matière et la réaction aux interfaces dans la croissance normale. Ensuite, nous décrivons les équations qui correspondent à la cinétique de chaque phénomène.

La formation d'une nouvelle phase peut être divisée en deux étapes principales, la germination et la croissance. La cinétique de formation d'une phase sera contrôlée par le processus le plus lent car c'est celui qui limite la formation.

II.2.a. Croissance d'une seule phase par réaction à l'état solide

Prenons l'exemple d'une phase intermétallique A_pB_q qui se forme à partir de A et B . La mise en contact entre deux corps purs $A(\alpha)$ et $B(\beta)$ au sein d'une enceinte chauffée forme un système hors équilibre. Supposons qu'il n'existe qu'une seule phase intermédiaire stable γ à la température T_0 sur le diagramme de phase des deux éléments (figure 4), le gain d'énergie libre associé à la formation de cette phase constitue le moteur de cette réaction.

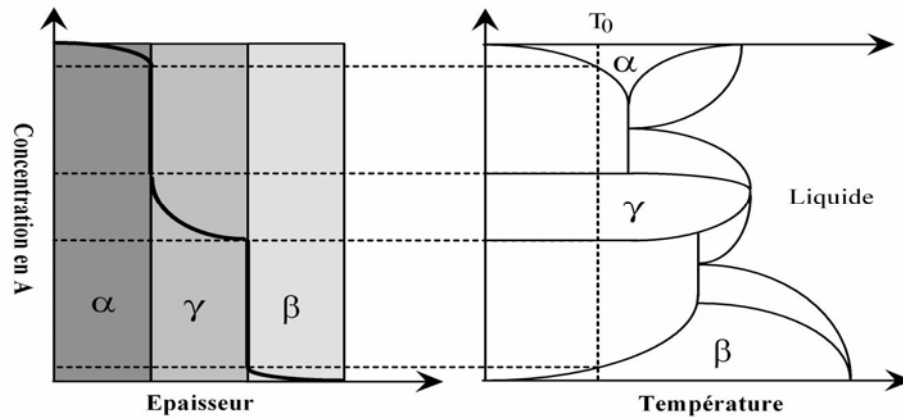


Figure 4 : Profil de concentration de l'élément A (partie gauche) prédit par le diagramme de phases (partie droite) pour le couple A/B après traitement thermique à une température T_0 .

D'une manière simplifiée, la formation de ce composé A_pB_q nécessite, en général, en premier lieu sa germination puis sa croissance. La croissance se fait en générale en deux étapes : la croissance latérale le long des interfaces jusqu'à l'obtention d'une couche homogène puis la croissance perpendiculaire à la surface.

II.2.b. Germination

Dans certains cas, la germination d'une phase est difficile. En effet, pour la germination, le gain d'énergie volumique de la phase à former doit être supérieur ou au moins égal à l'énergie que coûte la création d'une interface supplémentaire. Si tel n'est pas le cas, il faudra augmenter la température afin de combler ce déficit en énergie. La germination joue un rôle important sur la formation des phases en films minces¹¹.

La germination d'une phase β dépend principalement de quatre paramètres :

- 1- La création d'un volume V de la phase β entraîne un gain d'enthalpie libre volumique de $-V\Delta G_v$.
- 2- Si on suppose que les énergies d'interface sont isotropes, la création d'une interface d'aire A augmente l'énergie libre de $A\gamma$, avec γ la variation d'énergie d'interface qui s'écrit : $\gamma = \Delta\sigma$ où σ est l'énergie de chaque interface. Ceci n'est valable que lorsque la germination a lieu à une interface.
- 3- En général, lors de formation de la phase β , il y a une variation de volume qui conduit à une énergie de contrainte ΔG_s par unité de volume qui augmente l'énergie libre de $V\Delta G_s$.
- 4- La cinétique d'attachement aux germes régit la vitesse à laquelle se forment ces germes.

La variation d'enthalpie libre totale change de la façon suivante :

$$\Delta G = -V\Delta G_v + V\Delta G_s + A\gamma \quad \text{Équation 14}$$

Si on suppose que les germes ont une forme sphérique avec un rayon de courbure r , la variation de l'enthalpie libre totale devient :

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3(\Delta G_v - \Delta G_s) + 4\pi r^2\gamma \quad \text{Équation 15}$$

Dans le cas général, on a : $\Delta G = -a \times r^3(\Delta G_v - \Delta G_s) + b \times r^2\gamma$

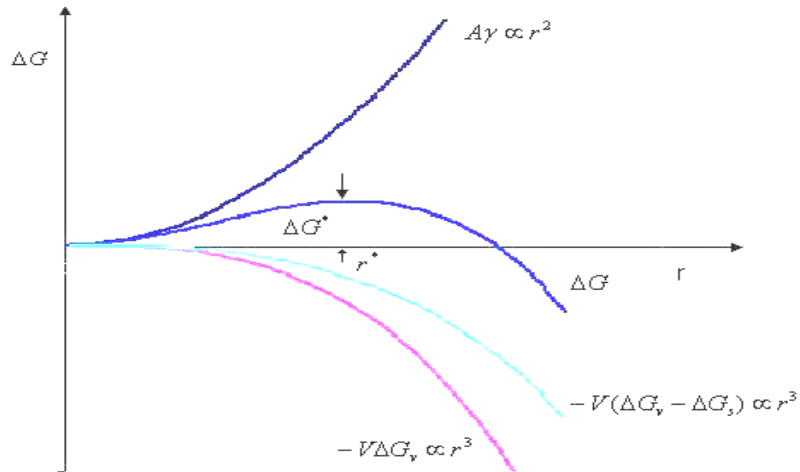


Figure 5 : Variation de l'énergie libre en fonction du rayon du germe dans le cas d'une germination homogène.

La figure 5 montre l'évolution de cette énergie en fonction du rayon du germe. ΔG^* est la barrière de germination qui correspond à un rayon critique r^* . La dérivation de l'équation 13 nous permet d'en déduire le rayon critique du germe et aussi l'énergie d'activation ΔG^* . Donc

$$r^* = \frac{2\gamma}{(\Delta G_v - \Delta G_s)} \quad \text{Équation 16}$$

$$\Delta G^*(r^*) = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v - \Delta G_s)^2} \quad \text{Équation 17}$$

Lorsque le germe dépasse son rayon critique, la croissance de ce germe l'emporte par la suite. Ce mécanisme permet d'expliquer l'absence de phases prévues par le diagramme de phase dans la séquence de formation. En général, les premières phases ne rencontrent pas de difficulté de germination car le gain d'énergie libre est très élevé. Mais au fur et à mesure des formations successives, le système se rapproche de l'équilibre, le gain d'énergie libre est de

plus en plus faible et le terme d'énergie de surface devient prépondérant. La barrière énergétique devient alors trop grande à franchir.

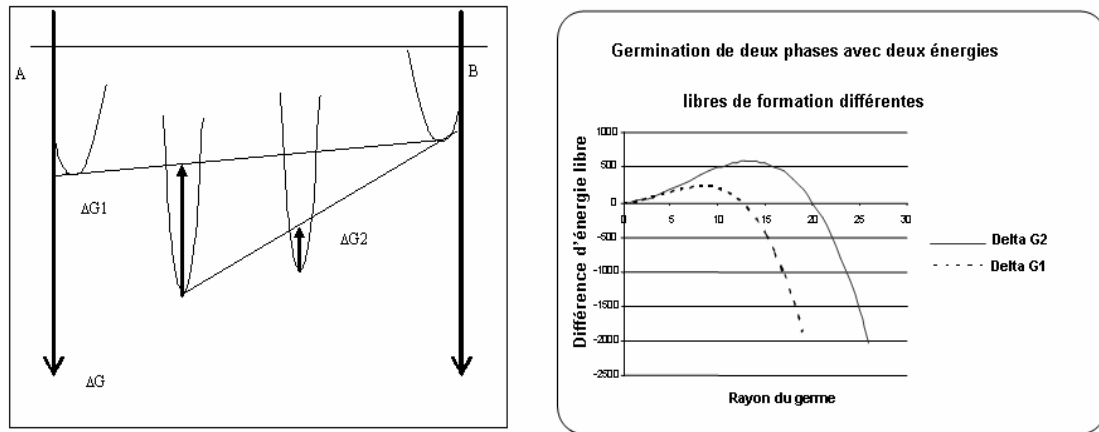


Figure 6 : Germination de deux phases successives (droite) et diagramme d'énergie libre correspondant (gauche).

La figure 6 montre la courbe d'énergie libre de deux phases successives. Sur cette figure, le diagramme d'énergie libre en fonction de la concentration montre la diminution du gain d'énergie libre au fur et à mesure de la formation séquentielle des composés. Le gain d'énergie libre lors de la formation de la phase 2 devient faible. Nous voyons que la germination est plus difficile pour la phase 2 que pour la phase 1.

II.2.c. Croissance latérale

Après l'étape de germination d'une phase, c'est généralement la croissance latérale des germes le long de la surface qui a lieu. Cette étape continue jusqu'à la formation d'une couche homogène de la phase germée.

Nous décrivons maintenant la cinétique de formation d'une phase lorsqu'elle est limitée par la germination et la croissance latérale. Coffey *et al*¹² ont développé un modèle de cinétique de formation de Ni_2Si et NbAl_3 pour les deux systèmes $\text{Ni}/\text{Si}_{\text{amorphe}}$ et Nb/Al respectivement en supposant que la formation de ces phases est contrôlée par la croissance latérale des germes.

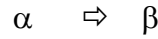
Nous supposons que nous avons franchi la barrière de germination qui permettent la croissance et qu'une densité de sites de germination fixe n existe à l'interface. Pour simplifier le calcul, nous supposons que la forme du germe est cylindrique, de rayon r , de hauteur initiale Z_0 et que leur axe de symétrie est orienté perpendiculairement au plan d'interface. Ces germes croissent dans le plan d'origine de l'interface via une augmentation de leur rayon. En

supposant que la vitesse de croissance de ces germes est limitée par la réaction à l'interface (voir § suivant), le taux de croissance peut être exprimé ainsi :

$$\frac{dr}{dt} = K_{i0} \exp\left(-\frac{Q_i}{K_B T}\right) \quad \text{Équation 18}$$

Avec K_{i0} , facteur pré-exponentiel et Q_i , énergie d'activation de la réaction à l'interface.

La croissance de ces germes a lieu dans deux dimensions. Cette étape de réaction est limitée par le contact des germes entre eux. Pour une croissance aléatoire des germes à l'interface, les effets de contact des germes peuvent être comptabilisés via le concept du « volume étendu » initialement utilisé par Johnson et Mehl¹³ et Averami¹⁴ et appliqué aux joints de grain à deux dimensions par Cahn¹⁵. Le cas le plus simple de ce concept est la germination d'une phase β à l'intérieur de la phase α par la réaction suivante :



Le volume total est la somme des volumes des deux phases : $V = V_\alpha + V_\beta$

La fraction transformée est simplement décrite : $F = \frac{V_\beta}{V}$ **Équation 19**

Nous supposons que ce procédé de transformation de la phase α vers la phase β est contrôlé par la germination et la croissance. Si la fraction d'aire qui devrait réagir avant que les germes ne soient en contact est $n\pi r^2$, alors la fraction d'aire quand les germes sont en contact, est donnée par l'expression suivante :

$$X_A = 1 - \exp(-n\pi r^2) \quad \text{Équation 20}$$

La coalescence des germes continue jusqu'à la formation d'une couche homogène. Ensuite, c'est la diffusion à une dimension à travers la couche homogène qui limite la formation de cette phase¹⁶. En supposant que la diffusion limite la formation de cette couche (voir § II.2.d), l'accroissement z de la couche peut s'exprimer :

$$\frac{dz}{dt} = \frac{K_{d0} \exp\left(-\frac{Q_d}{K_B T}\right)}{z} \quad \text{Équation 21}$$

avec K_{d0} , facteur pré-exponentiel et Q_d , énergie d'activation de la diffusion à travers la couche.

La combinaison des deux mécanismes de croissance pourra produire un seul modèle qui décrit la croissance d'une phase, en utilisant les équations 16, 18 et 19. Ce modèle donne la vitesse de la réaction en termes de fraction volumique X_v transformée¹² :

$$\frac{dX_v}{dt} = \left(\frac{dX_A}{dt}\right)\left(\frac{z}{z_{\max}}\right) + X_A \left(\frac{dz}{dt}\right)\left(\frac{1}{z_{\max}}\right) \quad \text{Équation 22}$$

Avec Z_{\max} , l'épaisseur maximale de la phase formée.

II.2.d. Croissance normale

Nous allons maintenant décrire la croissance d'une phase qui forme une couche d'épaisseur homogène. Il s'agit de la cinétique de croissance d'une phase A_pB_q qui se forme entre un métal pur A déposé sur un substrat B à une température donnée. Deux phénomènes contrôlent la croissance :

- La diffusion de A (ou/et B) à travers A_pB_q .
- La réaction chimique entre A et B aux interfaces A/ A_pB_q et/ou A_pB_q /B qui conduit à la formation du composé intermédiaire : ($pA + qB \rightarrow A_pB_q$).

Nous admettons trois hypothèses pour étudier la cinétique de formation de la phase A_pB_q :

- l'élément A est plus mobile que B dans la phase A_pB_q , cela implique que la réaction ne se fait qu'à une seule interface et qu'il n'existe qu'un seul flux de diffusion J_A .
- la phase A_pB_q admet peu d'écart à la stœchiométrie ($\delta C \ll C$).
- le coefficient de diffusion de A dans A_pB_q est constant et ne dépend pas de la concentration.

Au début de la réaction, l'épaisseur de la phase A_pB_q est petite et la diffusion de A (ou de B) est rapide. La croissance de A_pB_q est donc principalement limitée par la capacité des interfaces à former le nouveau composé.

Pour introduire cette notion, nous allons considérer le cas plus simple d'une interface entre deux grains 1 et 2 d'une même phase (soit un joint de grains de taille δ). Les atomes qui se trouvent dans le grain 1 vont migrer vers un autre grain avec une énergie d'activation ΔG^a . Si les atomes vibrent avec une fréquence ν_1 , la fréquence à laquelle les atomes vont avoir cette énergie est $\nu_1 \exp(-\frac{\Delta G^a}{K_B T})$. S'il y a n_1 atomes par unité de volume dans des positions

favorables pour réaliser le saut, il y aura $n_1 \nu_1 \exp(-\frac{\Delta G^a}{K_B T})$ sauts à partir du grain 1. La probabilité pour que les sauts des atomes du grain 1 atteignent le grain 2 est A_2 (probabilité

d'attachement), donc on peut en déduire que le flux des atomes qui vont du grain 1 vers le grain 2 (figure 7) est¹⁷ :

$$J_1 = A_2 n_1 v_1 \exp\left(-\frac{\Delta G^a}{K_B T}\right) \quad \text{Équation 23}$$

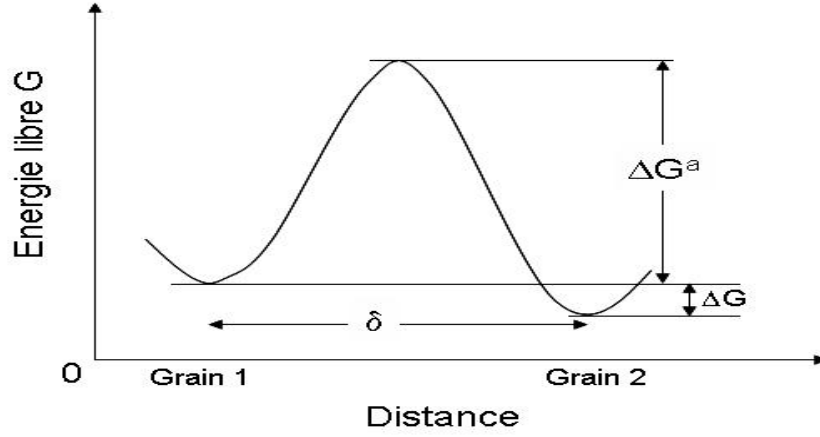


Figure 7 : Représentation de l'énergie libre d'un atome au cours d'un processus de saut d'un grain à un autre.

Le flux est similaire dans la direction inverse mais si les atomes dans le grain 2 ont une énergie libre plus faible que dans le grain 1, le flux des atomes du grain 2 vers 1 peut être :

$$J_2 = A_1 n_2 v_2 \exp\left(-\frac{\Delta G + \Delta G^a}{K_B T}\right) \quad \text{Équation 24}$$

avec ΔG , différence d'énergie libre entre le grain 1 et le grain 2 comme sur la représentation des énergies libres dans les deux grains de la figure 7. Quand $\Delta G = 0$, les deux grains sont en équilibre, il n'y a pas de mouvement du joint de grain, donc $A_2 n_1 v_1 = A_1 n_2 v_2$.

Lorsque $\Delta G > 0$, le flux net des atomes du grain 1 vers le grain 2 est donné par l'équation suivante :

$$J_{net} = J_1 - J_2 = A_2 n_1 v_1 \exp\left(-\frac{\Delta G^a}{K_B T}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{K_B T}\right)\right] \quad \text{Équation 25}$$

Or $\Delta G \ll K_B T$ donc $1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{K_B T}\right) \approx \frac{\Delta G}{K_B T}$ et ensuite

$$J_{net} = A_2 n_1 v_1 \exp\left(-\frac{\Delta G^a}{K_B T}\right) \frac{\Delta G}{K_B T}$$

Si le joint de grain se déplace avec une vitesse V , le flux net est égal à $\frac{V}{\Omega}$, où Ω est le volume atomique. On écrit l'égalité suivante pour en déduire la vitesse du joint de grain et donc de croissance du grain.

$$J_{net} = \frac{V}{\Omega} = A_2 n_1 v_1 \exp\left(-\frac{\Delta G^a}{K_B T}\right) \frac{\Delta G}{K_B T} \quad \text{Équation 26}$$

On montre ainsi que la vitesse de déplacement du joint de grain est proportionnelle à la force motrice $\frac{\Delta G}{V_m}$ et la vitesse s'écrit alors sous la forme : $V = M \frac{\Delta G}{V_m}$

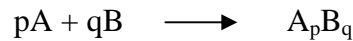
$$\text{où } M = \left[\frac{A_2 n_1 v_1 V_m}{N_a K_B T} \exp\left(\frac{\Delta S^a}{K_B}\right) \right] \exp\left(-\frac{\Delta H^a}{K_B T}\right) \text{ est la mobilité de joint.}$$

On peut transposer la croissance d'un grain à la croissance d'une phase. Dans ce cas, l'épaisseur de la phase $A_p B_q$ croît avec la même vitesse que l'interface qui est assimilée à un joint de grain. L'interface a donc une vitesse constante $V = M \frac{\Delta G}{V_m} = \frac{de(t)}{dt} = K_r$, ce qui

entraîne que l'épaisseur $e(t)$ de la phase $A_p B_q$ augmente linéairement avec le temps selon la formule suivante :

$$\frac{de(t)}{dt} = K_r \quad \text{Équation 27}$$

Où K_r (cm/s) est une constante caractéristique des réactions aux interfaces :



Ce processus est activé thermiquement et donc, la constante de réaction s'écrit sous la forme d'une loi d'Arrhenius : $K_r = K_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^a}{K_B T}\right)$ avec K_0 , facteur pré-exponentiel et

ΔG^a , énergie d'activation de la réaction (et/ou du transport à l'interface).

Dans ce cas, la formation de la phase $A_p B_q$ est contrôlée par la réaction et la cinétique est dite linéaire. La réaction à l'interface est due à une différence de potentiel chimique de l'élément A de part et d'autre de l'interface.

Lorsque l'épaisseur de la phase $A_p B_q$ augmente, l'accroissement de l'épaisseur de $A_p B_q$ ralentit au cours du temps, car l'élément diffusant a de plus en plus de distance à parcourir pour arriver à l'interface $A_p B_q/B$. La figure 8 schématise la formation de la phase $A_p B_q$.

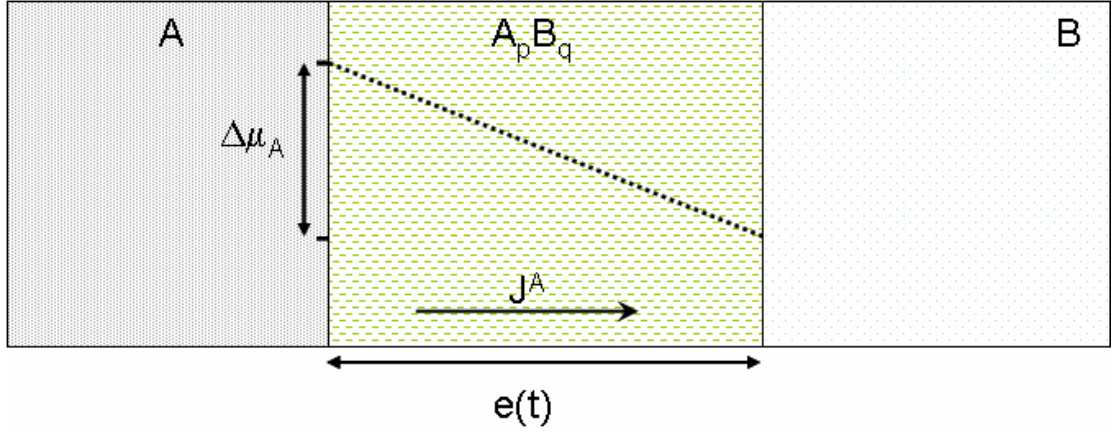


Figure 8 : Formation de la phase A_pB_q entre A et B en relation avec la variation du potentiel chimique de A (μ_A) : J^A est le flux d'atome A et $e(t)$ la variation de l'épaisseur de A_pB_q au cours de temps.

Le potentiel chimique de l'élément A varie alors linéairement à l'intérieur de la phase formée A_pB_q et le phénomène de diffusion est décrit par la loi de Nernst-Einstein (paragraphe II.1.d) :

$$J^A = -x_A N \frac{D_A}{K_B T} \frac{\partial \mu_A}{\partial z} \quad \text{Équation 28}$$

où x_A est la fraction atomique ($x_A = \frac{p}{p+q}$), N le nombre total d'atomes par unité de volume dans la phase, D_A le coefficient de diffusion de A dans la phase A_pB_q .

On admet que le gradient du potentiel chimique à travers la phase A_pB_q est constant, donc on peut le décrire avec l'expression suivante :

$$\frac{\partial \mu_A}{\partial z} = \frac{\Delta G_{A_pB_q}^f}{e} \quad \text{Équation 29}$$

où $\Delta G_{A_pB_q}^f$ est l'enthalpie libre de formation de la phase A_pB_q et e l'épaisseur de cette phase.

Par conséquent, l'équation de Nernst-Einstein peut être ramenée à l'expression suivante :

$$J^A = -x_A N \frac{D_A}{K_B T} \frac{\Delta G_{A_pB_q}^f}{e} \quad \text{Équation 30}$$

La phase A_pB_q croît selon le mécanisme suivant :

- 1- diffusion des atomes A à travers A_pB_q avec un coefficient de diffusion D_A
- 2- réaction des atomes A avec les atomes B à l'interface A_pB_q/B , avec une constante de réaction K_r

La surface où a lieu la réaction étant constante, nous pouvons assimiler l'accroissement de la phase A_pB_q à l'accroissement de l'épaisseur de cette phase et nous pouvons relier simplement l'accroissement de la phase δx au flux d'atomes A qui arrive à l'interface A_pB_q/B .

$$J^A = \frac{1}{\Omega} \frac{de}{dt} \quad \text{Équation 31}$$

Avec Ω , le volume par atome d'espèce mobile du composé formé, A_pB_q ,
 $\Omega = \frac{1}{p} \Omega(A_pB_q)$ où $\Omega(A_pB_q)$ est le volume occupé par une formule unité.

Donc, on a :

$$J^A = \frac{1}{\Omega} \frac{de}{dt} = -x_A N \frac{D_A}{K_B T} \frac{\Delta G_{ApBq}^f}{e} \quad \text{Équation 32}$$

En intégrant cette équation, nous pouvons en déduire la dépendance de l'épaisseur en fonction du temps :

$$e(t)^2 - e(t_0)^2 = \frac{2\Omega x_A N D_A \Delta G_{ApBq}^f}{K_B T} (t - t_0) = \frac{2D_A \Delta G_{ApBq}^f}{K_B T} (t - t_0) \quad \text{Équation 33}$$

Puisque $\Omega x_A N = 1$. Ce processus est activé thermiquement et le coefficient de diffusion D_A s'écrit donc sous la forme d'une loi d'Arrhenius : $D_A = D_0 \exp(-\frac{E_d}{K_B T})$ avec D_0 , facteur pré-exponentiel et E_d , énergie d'activation de la diffusion.

Lorsque l'évolution du carré de l'épaisseur de la phase formée est proportionnelle au temps, la croissance est dite parabolique, c'est-à-dire que la diffusion contrôle la formation de cette phase.

L'énergie libre de formation du composé étant connue, les mesures expérimentales de l'épaisseur de la phase formée ($e^2(t) \propto K_d t$) permettent alors de déterminer le coefficient de diffusion effectif K_d dans la phase considérée.

$$K_d = \frac{2D_0 \Delta G_{ApBq}^f}{K_B T} \exp(-\frac{E_d}{K_B T}) \quad \text{Équation 34}$$

Bien entendu, les réactions chimiques dans les échantillons massifs et les films minces sont identiques. Pourtant le taux de formation est plus élevé pour les films minces. Ceci peut être expliqué si on prend en compte que la densité des joints de grains est plus forte dans les films minces que dans les échantillons massifs. En effet, le rapport D_{gb}/D_v étant de l'ordre de 10^4 à basse température (à T/T_f faible, T_f étant la température de fusion), nous comprenons

aisément l'importance des joints de grains dans la cinétique de formation des phases en couches minces.

II.2.e. Croissance « linéaire-parabolique » : Loi de Deal et Grove

Au début d'une réaction, la croissance est bien limitée par la réaction à l'interface donc l'épaisseur de la phase en croissance est linéaire avec le temps ($e(t) \propto K_r t$). Au fur et à mesure que l'épaisseur augmente, la distance que les atomes A et B ont à parcourir avant d'atteindre l'interface où a lieu la réaction est de moins en moins négligeable. La croissance de la phase n'est pas limitée par la réactivité interfaciale mais par le nombre d'atomes (flux) qui atteignent cette interface. L'épaisseur de la phase suit alors une loi en racine du temps caractéristique d'un phénomène limité par la diffusion ($e^2(t) \propto K_d t$). C'est la croissance « linéaire-parabolique ».

Cette loi a été formalisée par Evans¹⁸ en 1924 puis observée par Deal et Grove¹⁹ en 1965 dans le cas de l'oxydation du silicium. Elle combine les deux phénomènes qui régissent la croissance : la diffusion et la réaction à l'interface.

Nous supposons à nouveau que, A est la seule espèce mobile (qui diffuse) dans le couple de diffusion A/B où la phase A_pB_q croît entre A et B, La variation du potentiel chimique de A dans les différentes phases est représentée sur la figure 9.

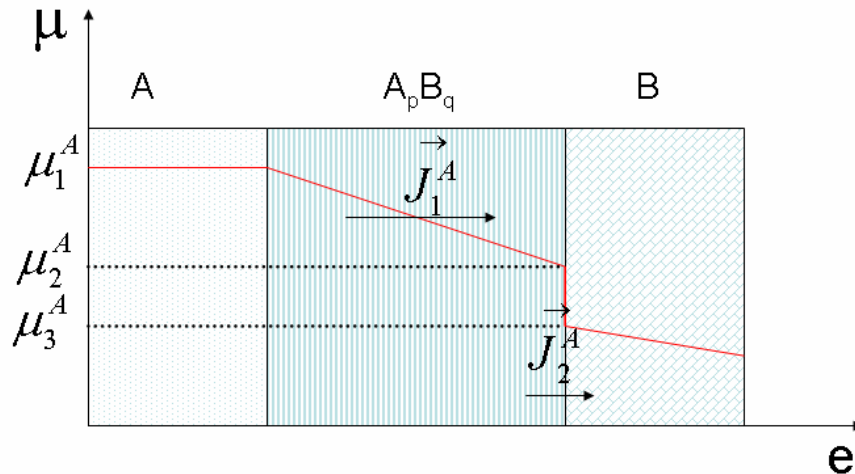


Figure 9 : Variation du potentiel chimique de A en fonction de la distance dans le couple de diffusion A/B .

J_1^A et J_2^A sont respectivement les flux de A dans A_pB_q et à l'interface A_pB_q/B .

Nous supposons que la croissance de cette phase ne se fait que dans la direction normale à la surface. Le flux de A dans cette phase A_pB_q s'écrit :

$$J_1^A = -x_A N \frac{D_A}{K_B T} \frac{(\mu_2^A - \mu_1^A)}{e} \quad \text{Équation 35}$$

Le flux de A à travers l'interface A_pB_q/B s'écrit:

$$J_2^A = -x_A N v_A \frac{(\mu_3^A - \mu_2^A)}{K_B T} \quad \text{Équation 36}$$

où v_A est la vitesse de réaction interfaciale.

En régime permanent, les flux J_1^A et J_2^A sont égaux, nous pouvons donc égaliser les équations de flux et exprimer μ_2^A en fonction de μ_1^A et μ_3^A .

$$\mu_2^A = \frac{(v_A e \mu_3^A + D_A \mu_1^A)}{D_A + v_A e} \quad \text{Équation 37}$$

Nous pouvons donc substituer dans l'expression l'un des deux flux et si nous injectons l'expression de μ_2^A dans la formule du flux, nous déduisons l'expression du flux en fonction de μ_1^A et μ_3^A suivant la relation suivante.

$$J_1^A = -\frac{x_A N}{K_B T} \frac{v_A D_A}{D_A + v_A e} (\mu_3^A - \mu_1^A) \quad \text{Équation 38}$$

D'autre part, l'accroissement d'épaisseur de la phase A_pB_q est directement lié au flux de la diffusion. Nous pouvons donc égaliser ce flux à l'accroissement d'épaisseur comme le montre l'expression suivante :

$$J_1^A = \frac{1}{\Omega} \frac{de}{dt} = -\frac{x_A N}{K_B T} \frac{v_A D_A}{D_A + v_A e} (\mu_3^A - \mu_1^A) \quad \text{Équation 39}$$

où t est le temps.

Intégrons cette relation en supposant qu'au temps initial $t = 0$, l'épaisseur de la phase est nulle ($e = 0$).

$$\int_0^e (D_A + v_A e) de = \int_0^t -\frac{\Omega x_A N D_A v_A}{K_B T} (\mu_3^A - \mu_1^A) dt \quad \text{Équation 40}$$

Il en résulte l'expression suivante :

$$\frac{e^2}{2} + \frac{D_A e}{v_A} = -\frac{\Omega x_A N D_A}{K_B T} (\mu_3^A - \mu_1^A) t \quad \text{Équation 41}$$

Lorsque l'épaisseur e est très faible ($e \ll 1$), e^2 est négligeable devant e et cette expression devient :

$$\text{Pour } e \ll 1 \quad e = -\frac{\Omega x_A N_{V_A}}{K_B T} (\mu_3^A - \mu_1^A) t = K_i t \quad \text{Équation 42}$$

La croissance est linéaire, donc aux faibles épaisseurs (début de formation), c'est la réaction qui limite la formation du composé.

Par contre, pour de grandes épaisseurs, e est négligeable devant e^2 , dans ce cas l'expression de l'épaisseur devient :

$$\text{Pour } e \gg 1 \quad e^2 = -\frac{2\Omega x_A N D_A}{K_B T} (\mu_3^A - \mu_1^A) t = K_d t \quad \text{Équation 43}$$

La croissance est parabolique, donc aux grandes épaisseurs, c'est la diffusion qui limite la formation du composé.

La transition d'un régime au suivant est douce, cependant, on peut définir une épaisseur caractéristique pour le changement de régime limitant :

$$e_{1/2} = \frac{K_d}{K_r} \quad \text{Équation 44}$$

D'Heurle et *al*²⁰ pensent que l'application de la loi linéaire-parabolique est généralisable et notamment à la formation des siliciures métalliques. Récemment, Nemouchi et *al*²¹ ont montré que la formation de Ni₂Si peut être contrôlée principalement par la réaction aux interfaces grâce à des mesures originales de calorimétrie différentielle à balayage en accord avec des simulations utilisant la loi de Deal et Grove.

II.2.f. Croissance simultanée de deux phases A₂B et AB

Dans les systèmes macroscopiques, il est commun d'avoir la formation de plusieurs phases simultanément. Dès que nous avons deux phases qui croissent ensemble, la situation se complique puisque la cinétique de croissance de chaque phase ne dépendra pas uniquement de ses propres caractéristiques (cinétique de réaction, coefficient de diffusion) mais aussi des caractéristiques de toutes les phases présentes dans le couple de diffusion A/B⁹. Prenons par exemple le cas d'un système où deux phases (A₂B et AB) se forment simultanément et supposons que le même élément A seulement soit mobile dans les deux phases (figure 10).

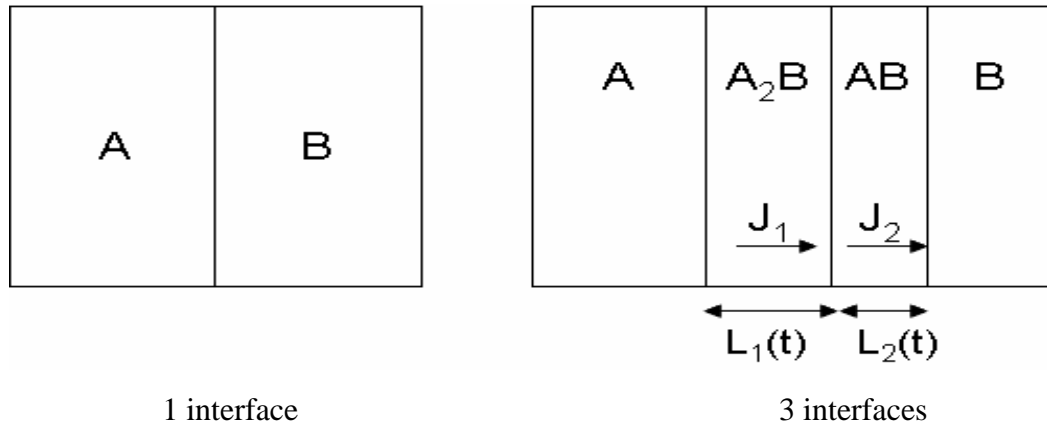
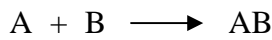


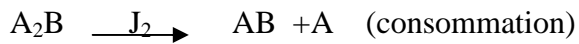
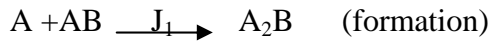
Figure 10 : Représentation schématique de la croissance simultanée de deux phases A_2B et AB par réaction à l'état solide entre deux éléments A et B.

Soient J_1 le flux de l'atome A à travers la phase A_2B et J_2 le flux de l'atome A à travers la phase AB.

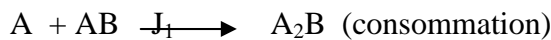
Dans ces conditions, la croissance de A_2B se produit à l'interface A_2B/AB par la réaction $A+AB \longrightarrow A_2B$ tandis que la croissance de AB se produit aux deux interfaces A_2B/AB et AB/B . A la première interface, la réaction $A_2B \longrightarrow AB + A$ donne des atomes libres A qui vont traverser AB pour donner la réaction à l'interface AB/B .



Si on appelle J_1 et J_2 les flux respectifs de A dans A_2B et de A dans AB, la formation de la phase A_2B est régie par la réaction :



La formation de AB est régie par les réactions :



On trouve donc pour la croissance de A_2B et AB :

$$\frac{dL_1}{dt} = J_1 - J_2 \quad \text{Équation 45}$$

$$\frac{dL_2}{dt} = 2J_2 - J_1 \quad \text{Équation 46}$$

où L_1 et L_2 sont respectivement les épaisseurs des deux phases A_2B et AB.

Ce système d'équation montre le couplage qui existe entre les taux de croissance des différentes phases. Comme les flux J_1 et J_2 peuvent être contrôlés par plusieurs processus

(réaction aux interfaces ou diffusion), on imagine aisément la complexité de la croissance dans le cas de formations simultanées.

II.2.g. Couple de diffusion : croissance simultanée

Généralement A et B ne sont pas miscibles en toutes proportions, des phases intermédiaires vont donc apparaître dans la zone d'interdiffusion et on s'attend à observer entre A et B toutes les phases données par le diagramme de phases à la température considérée¹ lorsque l'on chauffe.

Il y a deux aspects fondamentaux pour prédire les réactions dans un couple de diffusion :

- la thermodynamique prévoit l'évolution du système afin de l'amener à l'équilibre pour diminuer son énergie libre.
- la cinétique prévoit à quelle vitesse le système atteindra cet équilibre.

En général, lors de la réaction entre deux couches épaisses, ces deux aspects conduisent à une croissance simultanée de toutes les phases présentes dans le diagramme d'équilibre.

II.2.h. Croissance en film mince

Lors des réactions des films métalliques avec un substrat de silicium et en général pour les films minces, les phases apparaissent le plus souvent séquentiellement²² et non simultanément. Cela signifie que la réaction d'un film métallique avec un substrat de silicium soumis à un traitement thermique, conduit à la formation successive de plusieurs siliciures, allant du composé le plus riche en métal au composé le plus riche en silicium.

II.2.h.1. Formation séquentielle des phases

Le problème de la croissance séquentielle a été abordé par plusieurs auteurs (Gösele et Tu²³, d'Heurle et Gas²²). La formation séquentielle est expliquée par une instabilité cinétique due à une compétition entre les vitesses de réaction aux interfaces et la diffusion dans les phases en croissance⁹. L'instabilité cinétique peut être présentée de la façon suivante : lorsque deux phases croissent simultanément, leurs épaisseurs respectives sont données par les équations du paragraphe précédent. Le taux de croissance d'une phase donnée ne dépend donc pas uniquement des caractéristiques propres de cette phase mais des caractéristiques de toutes les phases formées. Supposons que chaque phase a une croissance linéaire-parabolique, on peut imaginer une situation dans laquelle le flux de la phase I est limité par un processus de diffusion tandis que celui de la phase II est contrôlé par le taux de réaction. On a alors $J_1 = \alpha/L_1$ et $J_2 = R_{II}$ (R_{II} est proportionnel au temps de la réaction).

$$\frac{dL_I}{dt} = \frac{\alpha}{L_I} - R_{II} \quad \text{et} \quad \frac{dL_{II}}{dt} = 2R_{II} - \frac{\alpha}{L_I} \quad \text{Équation 47}$$

La phase II commencera à croître quand : $dL_{II}/dt > 0$ ou $L_I > \alpha/2R_{II}$. Cela définit une épaisseur critique que la phase I doit atteindre avant que la phase II ne commence à se former. Dans le cas des siliciures, on peut penser que l'épaisseur critique, fixée par le taux de réaction de la phase II et par la capacité de diffusion dans la phase I est du même ordre de grandeur que l'épaisseur du film, le film métallique est alors consommé complètement avant que les autres phases ne croissent, ce qui conduit à une formation séquentielle des phases^{24,25}.

Le facteur principal influant sur le changement de mode de croissance (séquentielle en film mince et simultané en couple massif) est donc l'épaisseur de la couche métallique.

II.2.h.2. Première phase

Pour prédire la première phase formée en film mince, plusieurs règles ont été formulées^{22,26}. Une règle a été donnée par d'Heurle et Gas pour la première fois en 1986, puis détaillée par les mêmes auteurs en 1995. Seuls les mécanismes de diffusion lacunaire sont pris en compte au cours de la diffusion réactive. Prenons l'exemple d'un système binaire AB constitué de plusieurs phases. Pour savoir lequel des composés A_3B ou AB_3 se formera en premier, nous considérons que la diffusion de A(B) dans $A_3B(AB_3)$ est du même ordre de grandeur que l'autodiffusion de A(B) dans A(B). La phase qui se formera en premier sera celle dont l'élément majoritaire diffuse le plus vite. Autrement dit :

-Si ($D_{A/A_3B} \approx D_{A/A}$) > ($D_{B/AB_3} \approx D_{B/B}$) alors A_3B se formera en premier.

-Si ($D_{B/AB_3} \approx D_{B/B}$) > ($D_{A/A_3B} \approx D_{A/A}$) alors AB_3 se formera en premier.

II.2.h.3. Les contraintes et déformations mécaniques lors de la réaction d'un film mince avec un substrat

Pour l'industrie de la microélectronique, la contrainte créée par les mécanismes de diffusion réactive est un problème crucial qui peut être à l'origine de multiples défaillances : redistribution de dopants dans les zones actives, déplacements des défauts ponctuels sous l'action du champ de contraintes et même création de boucles de dislocations dans le silicium.

Les premières observations du développement des contraintes au cours de la réaction à l'état solide²⁷ ont été faites lors de l'oxydation des métaux. Un état de l'art sur le développement des contraintes lors de la réaction à l'état solide a été réalisé par d'Heurle et al²⁸ et récemment par Thomas et al²⁹. Dans les films minces de siliciure, la contrainte mesurée à la température ambiante est en générale une contrainte en tension. Cet état de contrainte est la conséquence des traitements thermiques appliqués aux films pour former le

siliciure et est associé à la différence des coefficients de dilatation thermique entre le siliciure et le substrat de silicium. En revanche, des mesures de contraintes sur le système Pt-Si ont montré qu'après recuit du système à une même température mais avec des temps de recuit différents, le signe de la contrainte changeait³⁰. La thermoélasticité n'est donc pas la seule origine de la contrainte mesurée à la température ambiante.

La réaction d'un film mince métallique avec un substrat de silicium, conduit à la formation de nouvelles phases. La variation de volume de ces phases conduit à la création de contraintes. Dans le cas d'une solution solide A-B, on attribue les contraintes observées lors de la précipitation d'un composé A_xB_y à la différence entre le volume du mélange des espèces A et B et le volume du précipité ordonné.

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{V_{A_xB_y} - (xV_A + yV_B)}{xV_A + yV_B} \quad \text{Équation 48}$$

Une diminution sera l'origine d'une mise en tension du précipité. Mais dans le cas des films minces, le problème est différent car la réaction de la formation se produit à l'interface.

III. Revue sur la formation des siliciures de Ni, Pt et Pd en films minces

Les siliciures métalliques se forment lors de la réaction à l'état solide entre un métal et le silicium. La réaction des métaux de transition avec le silicium a largement été étudiée dans la littérature^{31,32,33,34,35}. Ces études ont été réalisées dans le but de comprendre les mécanismes de formation des phases, de déterminer l'élément diffusant, la cinétique de formation de chaque phase (le coefficient de diffusion ou de réaction) et enfin de connaître les phénomènes qui contrôlent la formation de chaque siliciure.

Notre étude a été consacrée en grande partie à la redistribution du platine (palladium) lors de la formation des siliciures de nickel en film mince. Ce système est complexe car il est constitué de trois éléments.

Nous nous sommes intéressés à trois systèmes binaires Ni-Si, Pt-Si et Pd-Si et à certains de leurs alliages. Dans cette partie, nous faisons un état de l'art de tous les systèmes que nous avons étudiés.

III.1. Formation des siliciures de nickel

- Diagramme de phase Ni-Si

La figure 11 présente le diagramme d'équilibre des phases du système binaire Ni-Si réalisé par Nash et al³⁶. Ce diagramme nous renseigne sur les composés qui se forment entre le nickel et le silicium. Lorsque nous regardons l'évolution des composés intermétalliques en fonction de la température, le diagramme est assez complexe. Dans cette partie, nous ne détaillerons pas tous les points du diagramme d'équilibre Ni-Si. Par contre, nous présentons dans le tableau 1 les différentes phases qui se forment à une température inférieure à 800°C et leurs structures cristallines. En effet, nos études concernent la formation des siliciures en films minces à basse température et plus particulièrement à des températures inférieures à 700°C.

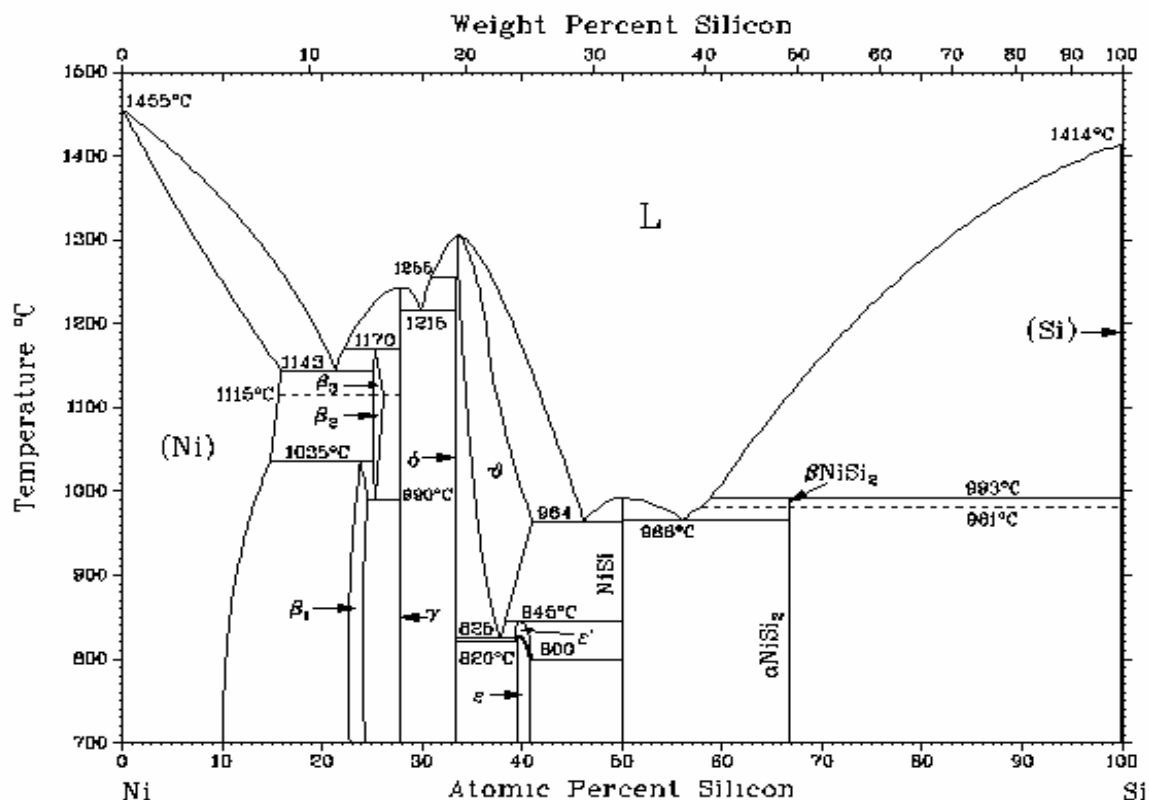


Figure 11 : Diagramme d'équilibre de phases du système binaire nickel-silicium³⁶

A partir du diagramme de phase (Figure 11) et à une température de 700°C, la solubilité limite du nickel dans le silicium est de l'ordre de 0.03%, par contre la solubilité limite du silicium dans le nickel est importante, de l'ordre de 10%.

Nous constatons que ce diagramme compte de nombreux composés intermétalliques riches en nickel mais un seul siliciure riche en silicium. Les principales caractéristiques cristallographiques de chaque phase sont résumées dans le Tableau 1:

Composé	Température de fusion (°C)	Structure	Groupe d'espace	Paramètres de maille a (Å) b (Å) c (Å)		
Ni	< 1455	Cubique face centrée	Fm3m	3.52		
Si	< 1414	Cubique diamant	$Fd\bar{3}m$	5.43		
β_1 -Ni ₃ Si	< 1170	Cubique face centrée	Pm3m	3.50		
γ -Ni ₃₁ Si ₁₂	< 1245	Hexagonal	P321	6.67		12.28
δ -Ni ₂ Si	< 1300	Orthorhombique	Pnma	5.00	3.73	7.04
ϵ -Ni ₃ Si ₂	< 830	Orthorhombique	CmC2 ₁	12.22	10.80	6.92
NiSi	< 990	Orthorhombique	Pnma	5.23	3.25	5.65
α -NiSi ₂	< 993	Cubique diamant	Fm3m	5.40		

Tableau 1 : Données cristallographiques de tous les siliciures de nickel.

- Films minces de siliciures de Ni

Le diagramme d'équilibre du système Ni-Si montre qu'il existe plusieurs siliciures de nickel. Les nombreuses études réalisées sur la réaction des films minces de nickel avec le silicium, ont apporté beaucoup de connaissances sur les mécanismes de formation des siliciures, notamment sur la formation séquentielle des siliciures de nickel. Seuls Ni₂Si, NiSi et NiSi₂ ont été observés lors de la réaction entre un film mince de nickel et le silicium^{37,38} jusqu'à ce que de récentes études mettent en évidence l'apparition de phases transitoires comme Ni₃Si₂³⁹ et Ni₃₁Si₁₂⁴⁰.

Tu, Chu et Mayer⁴¹ et Olowolafe, Nicolet et Mayer⁴² ont montré que Ni₂Si est la première phase cristalline qui se forme entre un film de nickel polycristallin de 100 nm d'épaisseur et un substrat de silicium. En effet, le gain d'énergie pour former Ni₂Si est le plus important. Ils ont montré aussi que la séquence de formation des siliciures de nickel se poursuit par la formation de la phase NiSi et enfin se termine par NiSi₂. Cette formation séquentielle peut être expliquée par un modèle de germination¹¹. Une autre explication a été proposée dans le contexte de la germination dans un gradient de concentration⁴³. D'autre part, la formation séquentielle des phases est aussi la conséquence d'une instabilité cinétique⁹ due à une compétition entre les vitesses de réaction aux interfaces et la diffusion dans les phases en croissance : la cinétique de formation de la phase Ni₂Si semble être la plus rapide.

Clevenger et al⁴⁴ et Knauth et al⁴⁵ ont montré que lors de la réalisation de bicouches ou de multicouches de nickel et de silicium amorphe, une phase amorphe NiSi approximativement

de 4 nm d'épaisseur se forme aux interfaces Ni/Si. Ensuite les phases cristallines Ni_2Si , NiSi et NiSi_2 se forment successivement en température. Dans ce cas, la formation préliminaire d'un siliciure amorphe a été expliquée par la présence d'une barrière de germination pour la phase cristalline $\text{Ni}_2\text{Si}^{44}$ à température ambiante. La phase NiSi amorphe continue à croître simultanément avec Ni_2Si jusqu'à la consommation complète du nickel.

Le schéma ci-dessous (figure 12) montre ce mode de formation des siliciures de nickel lors de la réaction d'un film de nickel avec le silicium amorphe.

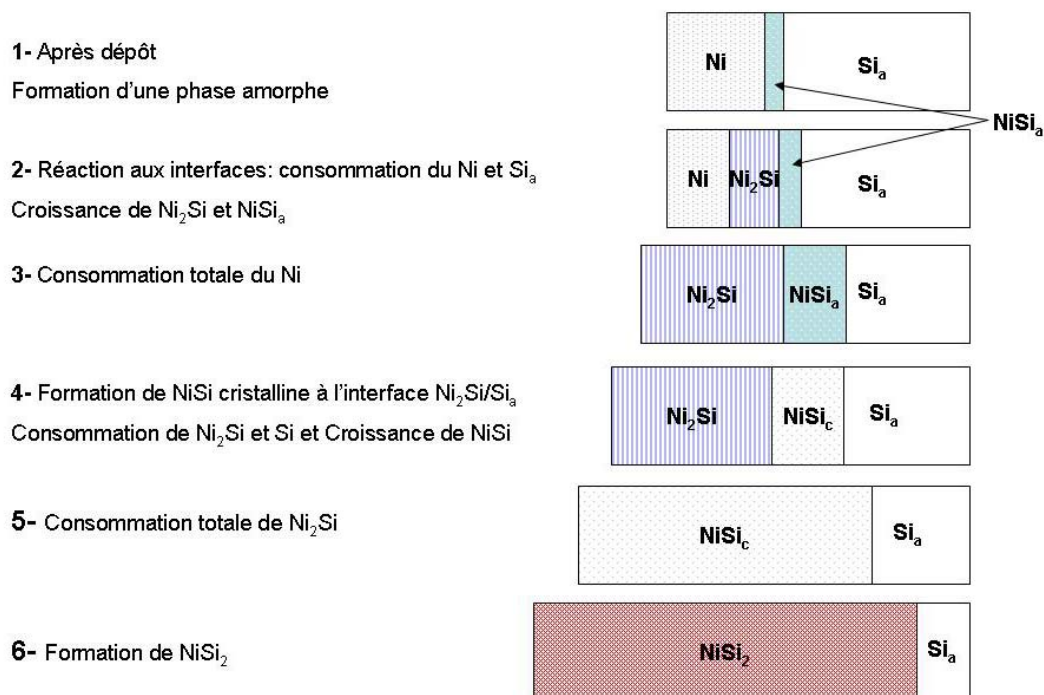


Figure 12 : Schéma des mécanismes de formation des phases lors de la réaction d'un film de nickel polycristallin avec du silicium amorphe.

La cinétique de formation des siliciures de nickel a été aussi largement étudiée. L'évolution de l'épaisseur de chaque phase en fonction de temps permet de déterminer les phénomènes qui contrôlent leur formation. La mesure de cinétique lors la réaction d'un film de nickel avec un substrat de silicium a été mesurée principalement par RBS⁴⁶. Il a d'abord été montré que la phase NiSi a une croissance linéaire⁴⁷ lors de réaction d'un film de nickel avec un substrat de silicium orienté (001) ou (111) avec une énergie d'activation de $1.4 \pm 0.1 \text{ eV}$. Quelques années plus tard, plusieurs auteurs ont observé toujours dans le cas d'un substrat de silicium monocristallin que les phases Ni_2Si et NiSi ont une croissance parabolique, autrement dit, que leur formation est contrôlée par la diffusion. Nous avons vu précédemment que la formation des intermétalliques par réaction à l'état solide nécessite un transport de la matière. Plusieurs expériences, soit par des marqueurs radioactifs ou par

implantation des gaz rares jouant le rôle de marqueur de Kirkendal, ont montré que l'espèce diffusant majoritairement est le nickel lors de la formation de Ni_2Si ^{48,49}, NiSi ⁵⁰ et NiSi_2 ⁵¹.

Le Tableau 2 récapitule le domaine de température d'étude, la nature du substrat utilisé ainsi que le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation correspondante, trouvés dans la littérature.

Composé	Domaine de température (°C)	Nature du substrat	Facteur K_0 en ($10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$)	Energie d'activation (eV)
$\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ ⁴²	200-235	100	1.22	1.5±0.2
$\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ ⁴²	200-235	111	2	1.6±0.2
$\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ ⁴²	200-235	Si Poly	$2.3 \cdot 10^{-2}$	1.3±0.2
$\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ ⁴¹	200-335	100	2.3	1.5±0.1
$\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ ⁵²	210-335	100	1.8	1.5±0.1
$\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ ⁵³	300-430	100 et 111	$1.0 \cdot 10^{-2}$	1.3±0.1
$\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ ⁵²	210-335	Si-a	$3.2 \cdot 10^{-1}$	1.4±0.1
$\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ ¹⁶	180-280	Si-a	6	1.5
NiSi ⁵⁴	275-350	100	2	1.65
NiSi ⁵⁴	325-400	111	0.6	1.65
NiSi ⁵⁵	300-360	100	$9 \cdot 10^{-4}$	1.2±0.3
NiSi ⁵⁵	320-370	111	26	1.8±0.2
NiSi ⁵²	250-400	100 et Si-a	0.9	1.55±0.1
NiSi_2 ⁵⁶	350-425	Si-a	$1.4 \cdot 10^{-1}$	1.65

Tableau 2 : Données cinétiques des formations de Ni_2Si , NiSi et NiSi_2 contrôlées par la diffusion du Ni.

Lors de la réaction d'un film de nickel avec le silicium amorphe dans le cadre de la réaction des multicouches, la cinétique de formation des siliciures de nickel a été mesurée principalement par la calorimétrie différentielle à balayage. Certains auteurs confirment une cinétique de formation de Ni_2Si contrôlée par la diffusion⁴⁵ mais d'autres auteurs ont montré que la cinétique de formation de Ni_2Si est en premier lieu limitée par la germination^{12,44}. Récemment, Nemouchi et al²¹ ont montré que la phase Ni_2Si a une croissance linéaire-parabolique (contrôlée par la diffusion et la réaction) grâce à des mesures de DSC lors de la réaction d'un film de nickel avec le silicium amorphe.

Une particularité de la phase NiSi est une très forte anisotropie des coefficients de dilatation thermique liée à l'anisotropie de sa structure cristalline (orthorhombique). Des

mesures de dilatation thermique sur les couches minces⁵⁷ montrent que le paramètre de maille suivant l'axe (b) du cristal se contracte au cours du chauffage tandis que les deux autres paramètres suivant (a) et (c) augmentent. Ces grandes variations de coefficient de dilatation thermique avec l'orientation cristalline sont d'autant plus critiques pour l'intégration de NiSi du fait que la taille des contacts devient toujours plus petite. Ainsi, dans un contact, le monosiliciure va se comporter différemment selon les orientations des grains qui le composent.

D'autre part, il a été montré que la phase NiSi s'oriente selon un nouveau type de texture appelé axiotaxie⁵⁸ sur le substrat de silicium monocristallin. Cette texture « axiotaxie » se produit lorsque des plans atomiques dans les grains de NiSi sont alignés préférentiellement de façon à ce qu'une distance interréticulaire d de la phase NiSi coïncide avec la distance interréticulaire du substrat de silicium. L'axiotaxie conduit à une périodicité le long d'une direction dans le plan d'interface, soit une interface périodique à 1D, pouvant être considérée comme un cas intermédiaire entre une interface aléatoire (pas de périodicité) et l'épitaxie (interface périodique à 2D). La présence d'une axiotaxie entre NiSi et le silicium a pour conséquence une plus forte agglomération de la phase NiSi à haute température sur Si(100), ce qui est à éviter pour réaliser des contacts électriques.

De récentes études^{59,60,40,61} ont montré la formation d'une phase supplémentaire, la phase Ni_3Si_2 . Cette phase apparaît et disparaît très rapidement au cours de la réaction d'un film de nickel avec un substrat de silicium (100). C'est pourquoi elle est considérée comme « éphémère ». Cependant, les observations diffèrent suivant les auteurs à propos du stade de la formation de cette phase transitoire. Lavoie et al^{60,40} ont observé sa formation après la formation complète de Ni_2Si et avant que NiSi ne commence à se former. Par contre, Gergaud et al^{59,39} l'observent avant la formation complète de Ni_2Si et voient sa consommation au cours de la formation de NiSi. La température de formation de cette phase Ni_3Si_2 ne dépend pas de l'épaisseur de la couche de nickel et sa morphologie n'est pas uniforme latéralement⁶¹. La phase Ni_3Si_2 présente des fronts dans la couche homogène de Ni_2Si , qui ont été expliqués par la germination de Ni_3Si_2 . La cinétique de formation en film mince de cette phase est linéaire avec le temps⁶¹.

Le schéma ci-dessous montre la forme de croissance de la phase Ni_3Si_2 décrite par Lavoie et al⁶¹ :

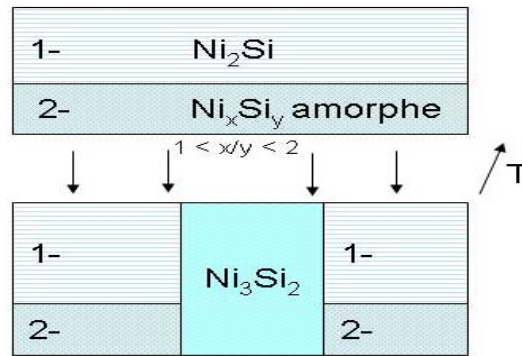


Figure 13 : Schéma de formation de la phase Ni_3Si_2 ⁶¹

Des observations similaires ont été obtenues par Gas el al⁶² lors des mesures de MET et de RBS que la formation de la phase Ni_3Si_2 est contrôlée par la germination dans des bicouches $\text{Ni}_2\text{Si}/\text{NiSi}$.

Enfin, la formation de la phase NiSi_2 ^{56,11} est contrôlée par la germination lors de la réaction d'un film de nickel avec un substrat de silicium. Lorsque le substrat de silicium est cristallin, la formation a lieu à haute température. En revanche, dans le cas du silicium amorphe, elle a lieu à basse température. La force motrice de la formation de NiSi_2 est plus grande lorsque le substrat est amorphe que lorsqu'il est cristallin. Ceci est lié à la différence d'énergie de Gibbs entre le silicium amorphe et le silicium cristallin.

III.2. Formation des siliciures de platine

- Diagramme de phase Pt-Si

Le diagramme d'équilibre de phases⁶³ entre le platine et le silicium est représenté dans la figure 14. Ce diagramme montre la présence de nombreuses phases riches en platine où la phase la plus riche en silicium est PtSi . Là encore, nous remarquons la présence d'une asymétrie de phases riches en platine par rapport aux phases riches en silicium. La solubilité limite du silicium dans le platine est faible comparée à celle dans le nickel. Ainsi, le système Pt-Si est différent par rapport au Ni-Si au niveau des phases qui se forment et ainsi qu'au niveau des limites de solubilité.

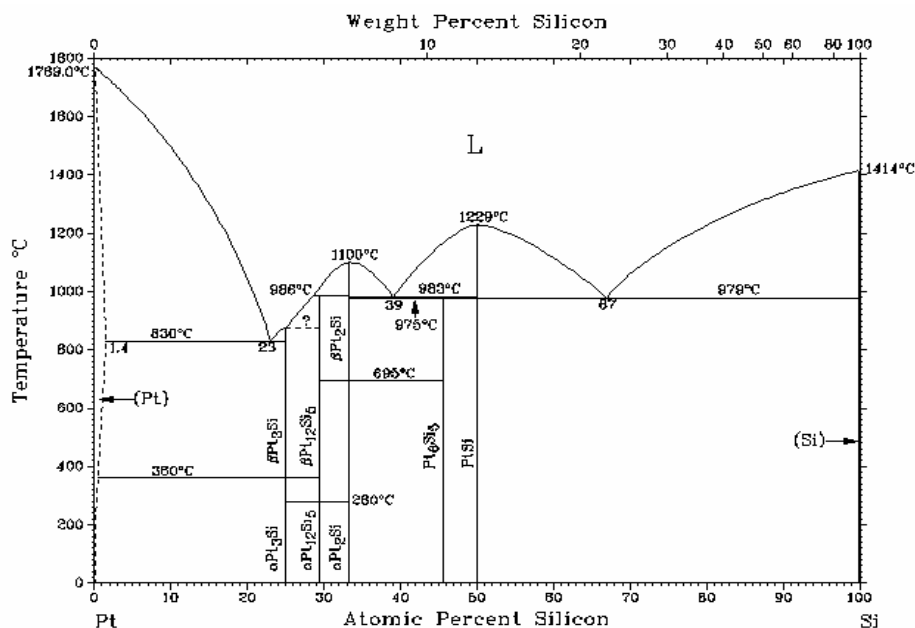


Figure 14 : Diagramme d'équilibre de phases du système binaire platine-silicium⁶³

Le Tableau 3 donne les caractéristiques cristallographiques de toutes les phases qui apparaissent dans le diagramme de phase Pt-Si.

Composé	Domaine d'existence (°C)	Structure	Groupe d'espace	Paramètres de maille a (Å) b(Å) c (Å)		
Pt	< 1789	CFC	Fm3m	3.92		
Si	< 1414	Cubique diamant	$Fd\bar{3}m$	5.43		
α -Pt ₃ Si	< 360	monoclinique	P2/m	7.71	7.76	7.77
β -Pt ₃ Si	360-775	Orthorhombique	Pnma	5.57	7.69	5.52
α -Pt ₁₂ Si ₅	< 280	Quadratique	P4/n	13.40		5.451
β -Pt ₁₂ Si ₅	< 986	Quadratique	I4/m	9.60		5.54
α -Pt ₂ Si	< 695	Quadratique	I4/mmm	3.93		5.91
β -Pt ₂ Si	695-983	Hexagonal	$P\bar{6}2m$	6.25		3.60
Pt ₆ Si ₅	< 983	Monoclinique	P2 ₁ /m	15.46	3.49	6.16
PtSi	< 1229	Orthorhombique	Pnma	5.93	5.59	3.60

Tableau 3 : Données cristallographiques de tous les siliciures de platine.

Les phases PtSi, Pt₆Si₅, Pt₂Si et Pt₃Si sont bien stœchiométriques. Il a été montré⁶³ dans l'intervalle situé entre 20 et 32 % at. de Si, la présence de trois phases intermédiaires avec des domaines d'existence étroits ayant des compositions correspondant à Pt₂₅Si₇, Pt₅Si₂ et Pt₁₇Si₈.

- Films minces de siliciures de Pt

Le monosiliciure de platine PtSi peut aussi être un bon candidat pour réaliser des contacts ou des interconnexions pour la micro-électronique nécessitant une densité d'intégration de plus en plus importante. Lors de la formation de PtSi, une faible quantité de silicium est consommé par rapport au CoSi_2 , ce qui est important dans le cas de jonctions de Si peu profondes (on évite ainsi de consommer la jonction pendant la formation du siliciure). De plus, le diagramme d'équilibre PtSi (figure 14) montre que la phase la plus riche en silicium est PtSi, c'est-à-dire que PtSi reste stable à haute température.

Ley et al⁶⁴ ont montré la formation des deux phases Pt_2Si et PtSi au cours du dépôt d'un film de platine sur du silicium monocristallin (111). En revanche, Donaton et al⁶⁵ ont observé la formation d'un seul composé PtSi d'une épaisseur homogène de 3 nm lors du dépôt du platine sur un substrat de silicium à la température ambiante. D'autre part, Larrieu et al⁶⁶ ont montré qu'à l'interface Pt/Si, la phase qui se forme est un mélange entre le platine et le silicium, plus riche en platine Pt_xSi .

Les réactions dans le système Pt-Si en film mince présentent des similarités avec celles du système Ni-Si. Ainsi, la réaction d'un film mince de platine avec un substrat de silicium^{30,52,67} est caractérisée par une formation séquentielle de deux phases : Pt_2Si est la première phase qui se forme, ensuite c'est la phase PtSi. Les raisons qui conduisent à une croissance séquentielle sont les mêmes que celles que nous avons présentées dans le cas de la réaction d'un film mince de nickel avec le silicium. Cependant, Tsui et Chen⁶⁸ ont observé la formation de la phase $\text{Pt}_{12}\text{Si}_5$ avant Pt_2Si pour une épaisseur du film de platine inférieure à 30 nm tout en confirmant qu'à partir d'une épaisseur de 80 nm de platine la première phase se formant était bien Pt_2Si .

Lors de la formation de Pt_2Si , le platine est l'élément qui diffuse majoritairement⁶⁹ à travers la phase. Toutefois, la diffusion du silicium n'est pas négligeable lors de la formation de PtSi en film mince ; le coefficient de diffusion des deux éléments (Pt et Si) dans PtSi a d'ailleurs été mesuré par Baglin et al⁷⁰.

De même que pour le système Ni-Si, nous allons résumer la cinétique de formation des siliciures de platine en film mince, Pt_2Si et PtSi. Il a été largement reporté dans la littérature que la cinétique de formation des siliciures de platine est contrôlée par la diffusion^{52,66,71,72,73,74}. Wittmer⁷⁵ a montré que la croissance des siliciures de platine, contrôlée par la diffusion, est indépendante de l'orientation cristalline du substrat. Le Tableau 4 récapitule les données cinétiques de Pt_2Si et PtSi trouvées dans la littérature.

Composé	Domaine de température (°C)	Nature du substrat	Facteur K_0 ($10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$)	Energie d'activation (eV)
$\text{Pt}_2\text{Si}^{76}$	210-280	100	$4.3 \cdot 10^{-2}$	1.3 ± 0.1
$\text{Pt}_2\text{Si}^{76}$	210-280	Si-a	$1.2 \cdot 10^{-1}$	1.3 ± 0.1
$\text{Pt}_2\text{Si}^{76}$	210-280	Si-Poly	$7.1 \cdot 10^{-2}$	1.2 ± 0.1
$\text{Pt}_2\text{Si}^{77}$	200-260	100	$3.7 \cdot 10^{1 \pm 1.55}$	1.50 ± 0.15
$\text{Pt}_2\text{Si}^{66}$	240-270	100	5.5	1.485
PtSi^{76}	300-375	100	$5.4 \cdot 10^{-1}$	1.5 ± 0.1
PtSi^{76}	300-375	Si-a	1.47	1.6 ± 0.1
PtSi^{76}	300-375	Si-Poly	$4.8 \cdot 10^{-1}$	1.5 ± 0.1
PtSi^{77}	280-350	100	$2.7 \cdot 10^{1 \pm 1.95}$	1.7 ± 0.1
PtSi^{66}	310-330	100	8.5	1.865

Tableau 4 : Données cinétiques des formations de Ni_2Pt et PtSi contrôlées par la diffusion.

On remarque bien que l'énergie d'activation de Pt_2Si est presque la même lors de la réaction d'un film mince de platine avec le silicium amorphe, cristallin ou polycristallin. C'est aussi le cas pour PtSi lorsque les expériences sont réalisées dans les mêmes conditions.

III.3. Formation des siliciures de palladium

- Diagramme de phase Pd-Si

Dans le cadre d'une étude systématique, nous avons étudié le système similaire Pd-Si. De plus la réaction d'un film mince de palladium avec le silicium est plus simple que dans le cas du nickel ou du platine.

La figure 15 présente le diagramme d'équilibre des phases du système binaire Pd-Si réalisé par plusieurs auteurs^{78,79,80}. Dans cette partie nous allons présenter les différentes structures des phases qui se forment entre le palladium et le silicium aux températures inférieures à 700°C.

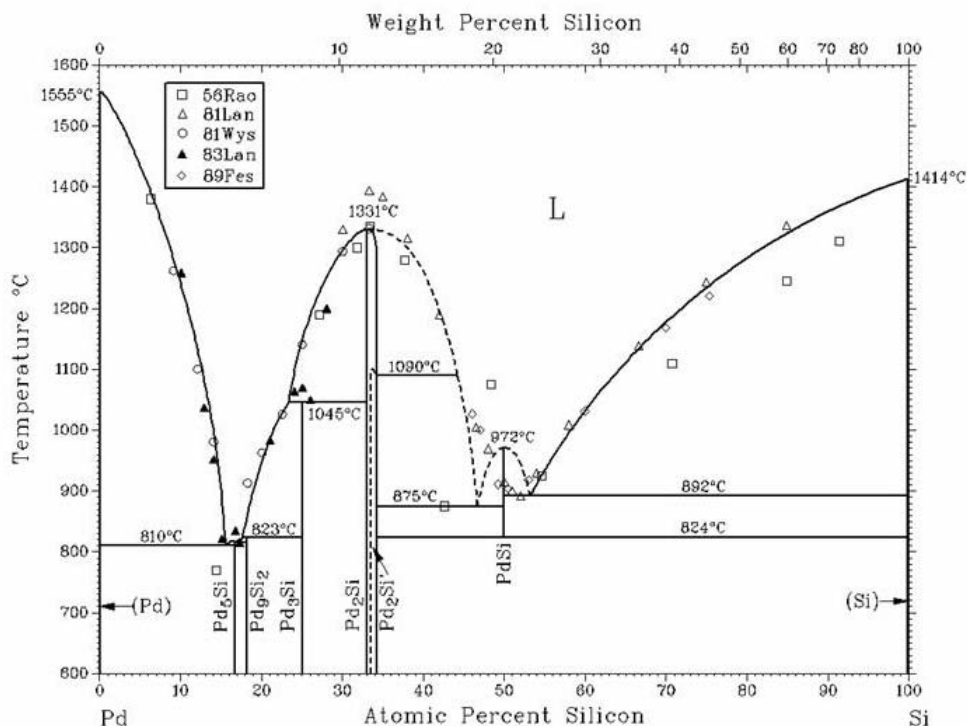


Figure 15 : Diagramme d'équilibre de phases du système binaire palladium-silicium⁸⁰

A une température inférieure à 700°C, le système Pd-Si ne présente que quatre phases riches en palladium. La phase la plus riche en silicium qui se forme à basse température est Pd₂Si. Le Tableau 5 présente les caractéristiques cristallographiques d'une partie de ces phases.

Composé	Gamme d'existence (°C)	Structure	Groupe d'espace	Paramètres de maille		
Pd	< 1555	Cubique face centrée	Fm3m	3.89		
Si	< 1414	Cubique diamant	$Fd\bar{3}m$	5.43		
Pd ₅ Si	< 810	monoclinique	P2 ₁	8.46	7.48	5.55
Pd ₉ Si ₂	< 823	Orthorhombique	Pnma	9.41	7.41	9.05
Pd ₃ Si	< 1045°C	Orthorhombique	Pnma	5.73	7.55	5.26
Pd ₂ Si	< 1331°C	Hexagonal	$P\bar{6}2m$	6.49		3.43
PdSi	824- 992	Orthorhombique	Pnma	5.61	3.39	6.15

Tableau 5 : Données cristallographiques de tous les siliciures de palladium.

Le domaine d'existence en température (824-972)°C de la phase PdSi est très limité. Une des particularités du silicium est de former avec le palladium, le platine et le nickel, les phases PdSi, PtSi et NiSi qui ont la même structure orthorhombique (MnP). Par contre, leurs domaines de stabilité thermodynamique sont bien différents.

- Films minces de siliciure de Pd

Le diagramme d'équilibre Pd-Si⁸⁰ est donc caractérisé par la présence de quatre phases Pd₅Si, Pd₃Si, Pd₂Si et PdSi où PdSi est une phase stable dans un domaine très limité en température (808-908°C). En film mince, Pd₂Si est la seule phase qui se forme par diffusion réactive aux interfaces pour des températures inférieures à 750°C.

Il a été observé^{81,35} qu'un mélange se forme à l'interface Pd/Si avec une composition correspondant à la phase Pd₂Si, au cours du dépôt d'un film mince de palladium sur tout type de substrat de silicium. La littérature rapporte beaucoup d'éléments contradictoires sur l'espèce qui diffuse majoritairement (Pd ou Si) lors de la formation de Pd₂Si^{82,83,84,85,86,87}. Selon Zingu et al⁸⁶ Lors de la formation de Pd₂Si, les deux éléments, Pd et Si, diffusent dans la phase Pd₂Si et réagissent ensuite aux interfaces pour poursuivre la croissance de Pd₂Si : le palladium diffuse plus rapidement que le silicium. De même, Lien et al⁸⁷ ont montré que le palladium est l'espèce qui diffuse majoritairement dans la phase Pd₂Si. Le mécanisme de diffusion du silicium dans Pd₂Si est toutefois reconnu comme étant lacunaire⁸⁸ lors de la croissance.

La cinétique de formation de Pd₂Si a été aussi étudiée principalement par ces mêmes auteurs^{85,89,90,91}. Ils montrent que la formation de Pd₂Si est contrôlée par la diffusion, c'est-à-dire que la croissance est parabolique. Toutefois, des désaccords portent sur la valeur de l'énergie d'activation pour la formation de Pd₂Si, le Tableau 6 résume les données cinétiques de la formation de Pd₂Si sur les trois différents types de substrat.

Composé	Domaine de température (°C)	Nature du substrat	Facteur K ₀ (10 ⁻⁴ m ² /s)	Energie d'activation (eV)
Pd ₂ Si ⁸⁵	210-290	100	2.85 10 ⁻⁴	0.95±0.1
Pd ₂ Si ⁸⁵	210-290	Si-a	2.4 10 ⁻⁴	0.90±0.1
Pd ₂ Si ⁸⁹	200-275	100 et 111	3.9 10 ¹	1.5±0.1
Pd ₂ Si ⁹⁰	160-220	111	7 10 ⁻⁴	1.06
Pd ₂ Si ⁹¹	180-220	100	0.68	1.27

Tableau 6 : Données cinétiques de la formation de Pd₂Si contrôlée par la diffusion.

Récemment, Gergaud et al^{91,92} ont montré des différences marquantes dans l'évolution des contraintes dans Pd₂Si obtenue par diffusion réactive entre un film de Pd et un substrat monocristallin de silicium selon l'orientation du substrat (100) ou (111). Ces différences peuvent varier du fait que Pd₂Si est épitaxié sur Si(111) avec une mosaïcité de l'ordre de 1.8° alors que sur Si (100), il présente une texture de fibre avec une mosaïcité de 17°.

Conclusion :

La diffusion réactive dans les films minces montre de nombreuses "anomalies"¹ comme la loi de croissance non parabolique, l'apparition de phases métastables, l'absence de phases intermédiaires thermodynamiquement stables, etc. Beaucoup de ces anomalies peuvent trouver leur origine dans l'étape de germination.

Il faut noter que la tendance actuelle pour les applications (surtout en micro et nanoélectronique) est de diminuer le plus possible la taille des parties actives d'un système jusqu'à l'échelle nanométrique. Donc, le fait de se trouver à l'échelle nanométrique pourra influencer les étapes de germination et de croissance des phases. Il faut souligner que les résultats expérimentaux obtenus pour un même système sont parfois "contradictoires". Cela signifie d'une manière claire que les conditions expérimentales d'élaboration des échantillons ont une importance très significative sur les premières stades de la diffusion réactive (microstructure, contraintes internes,...).

IV. Siliciures de nickel allié en platine ou en palladium

1. Systèmes Ni-Pt et Ni-Pd

Le diagramme d'équilibre de phase du système binaire Ni-Pt a été réalisé par Nash et Singleton⁹³. Ce diagramme est présenté dans la figure 16 (a). Nous pouvons observer que quel que soit le pourcentage de platine, il y a toujours la présence d'une solution solide Ni(Pt) mais il apparaît aussi deux solutions solides ordonnées à basse température :

- la phase Ni_3Pt , pour un pourcentage atomique de platine variant de 18 à 30, est présente jusqu'à 580°C,
- la phase NiPt , pour un pourcentage atomique de platine variant de 40 à 55, est présente jusqu'à 645°C.

Par contre, le système Ni-Pd⁹⁴ est totalement miscible en toute proportion, la figure 16 (b) représente le diagramme d'équilibre de phase Ni-Pd.

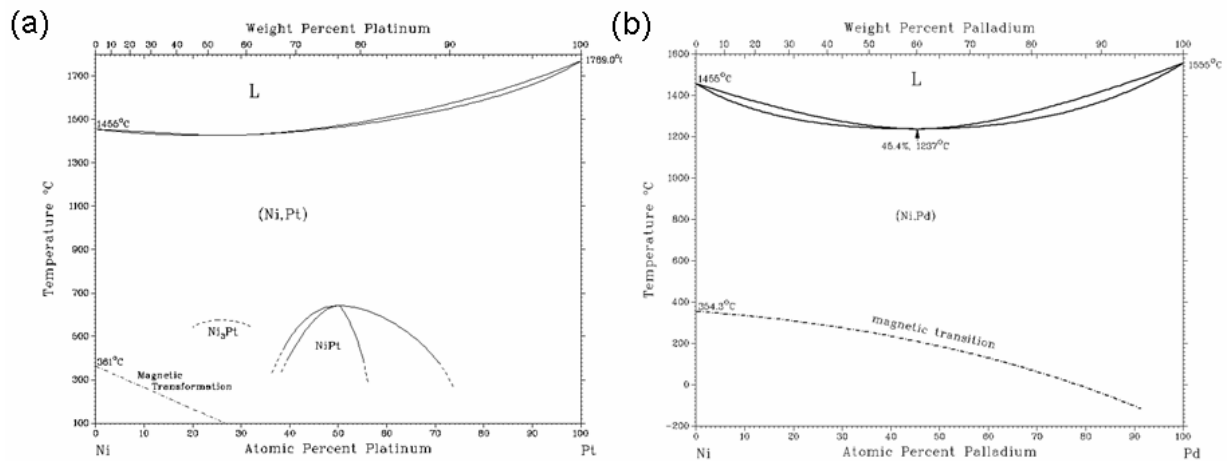


Figure 16 : Diagrammes de phase du système Ni-Pt⁹³ (a) Ni-Pd⁹⁴ (b).

Il n'existe pas encore de diagramme de phase ternaire pour le système Ni-Pt-Si. Par contre une partie du diagramme Ni-Pd-Si a été déterminée⁹⁵. La figure 17 représenté une coupe isotherme à 800°C de ce diagramme Ni-Pd-Si.

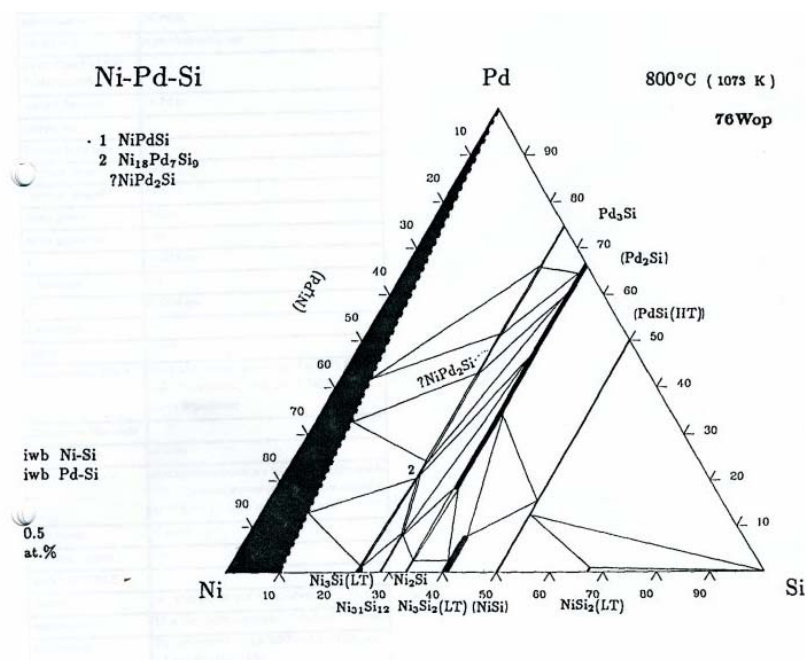


Figure 17 : Diagramme de phase partiel du système ternaire Ni-Pd-Si

Nous nous sommes référés dans un premier temps aux diagrammes binaires correspondant aux trois couples : Ni-Pt, Ni-Si et Si-Pt.

2. Intérêt des éléments d'alliages pour le procédé Salicide

Actuellement, plusieurs siliciures sont en compétition pour l'application du procédé Salicide (Self Aligned Silicide) pour les composants de dimensions inférieures à 100 nm. L'un des plus prometteurs est le monosiliciure de nickel NiSi mais son intégration est limitée par sa

stabilité thermique car NiSi se transforme en NiSi₂ à haute température ; cette dernière phase a une grande résistivité, ce qui n'est pas souhaitable pour réaliser un contact. Un autre problème majeur de NiSi est son agglomération à haute température, c'est-à-dire la formation d'îlots de NiSi, qui empêchent de réaliser de bons contacts dans les dispositifs.

Mangelinck et al⁹⁶ ont montré que l'ajout de platine au film de NiSi pouvait résoudre le problème de stabilité thermique (figure 18). La figure 18 illustre la formation des siliciures de nickel, elle montre la variation de la position du pic 2p du nickel par Spectroscopie de Photoélectrons induits par les rayons X (XPS) avec la température lors de recuits *in situ* d'un film de nickel pur et d'un film Ni(5%Pt) déposés sur Si(100). Pour le nickel pur, on voit clairement les plateaux correspondant à l'énergie de liaison du nickel dans chaque phase, soient respectivement Ni pur, Ni₂Si, NiSi, et NiSi₂. Chaque plateau définit un domaine en température de présence de la phase concernée. Ni₂Si est le premier composé observé et se forme à environ 200-250°C. Il est présent jusqu'à environ 300-350°C puis à partir de 300°C, NiSi commence à se former et reste stable jusqu'à 700-750°C. Enfin NiSi₂ est la dernière phase qui se forme à haute température. Il est clair que grâce à la présence de 5% de platine dans le film de nickel, la phase NiSi reste stable jusqu'à 900°C.

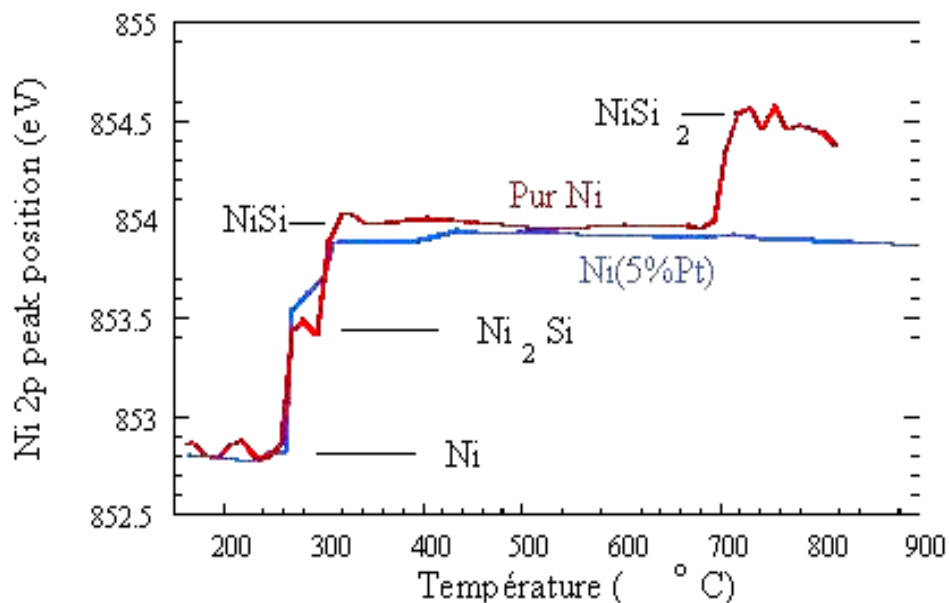


Figure 18 : Variation de la position du pic 2p (énergie de liaison) obtenue par analyse XPS de Ni pur en fonction de la température de recuit *in situ* pour un film de Ni et un film de Ni(5%Pt) déposé sur le Si(100)⁹⁶.

Un autre aspect primordial pour l'intégration de Ni(Pt)/Si est l'étude des défauts électriquement actifs induits par la formation du siliciure. La formation de ces défauts est inévitable car à la fois le nickel et le platine ont des solubilités relativement élevées (faible

d'un point de vue métallurgique) et ils diffusent très vite dans le silicium à température relativement basse. Ni et Pt peuvent former des défauts électriquement actifs, qui sont des centres effectifs de recombinaison et de génération et donc qui ont des effets nuisibles sur les performances des dispositifs. Il a été montré⁹⁷ qu'un échantillon recuit à 700°C présente la plus basse concentration totale de défauts ainsi que le courant de saturation inverse le plus bas, ce qui semble indiquer que les défauts électriquement actifs induits par la formation du siliciure mixte Ni(Pt)Si sont des centres effectifs de recombinaison/génération.

De même, il a été montré que l'ajout de 5% de palladium⁹⁸ stabilise aussi la phase NiSi à haute température et que les éléments d'alliages (Pt, Pd) jouent le même rôle de stabilisation du monosiliciure de nickel. Un autre avantage de l'ajout du platine ou du palladium dans le monosiliciure de nickel est que ces éléments retardent l'agglomération de NiSi à haute température. Enfin, il a été montré que le monosiliciure de nickel contenant une faible quantité de platine ou du palladium peut être utilisé comme contact dans les futures générations des dispositifs CMOS et que le monosiliciure allié est compatible avec le procédé Salicide⁹⁹.

3. Effet des éléments d'alliages sur la siliciuration

La réaction d'un film de nickel contenant 5% de platine (ou de palladium) a été largement étudiée et notamment à haute température. Le principal effet du Pt et du Pd est d'augmenter la température de germination de NiSi₂ de 150°C^{96,98} par rapport au nickel pur, ce qui explique l'amélioration de la stabilité thermique de la phase NiSi alliée. Les éléments d'addition peuvent influencer sur la germination de NiSi₂ par différents aspects (cf paragraphe germination II.2.b) :

- l'énergie d'activation pour la diffusion
- les sites de germination dans le cas de germination hétérogène
- la variation d'énergie interfaciale
- la variation d'énergie libre

Les études réalisées par Manginck et al¹⁰⁰ ont montré que l'effet du platine ne dépendait pas fortement de l'orientation du substrat : les auteurs obtiennent à peu près les mêmes températures de formation de NiSi₂ sur Si(100), Si(111) et Si poly. Cela semble indiquer que les sites de germination et l'énergie interfaciale ont un rôle moins important que la variation d'énergie libre. La thermodynamique est donc importante car elle permet en principe de déterminer le signe de la variation d'énergie libre. Malheureusement les diagrammes de

phases (spécialement les ternaires) ne sont pas toujours disponibles. De plus, ils ne sont pas toujours applicables au cas des films minces car certaines phases du diagramme de phase peuvent ne pas être observées tandis que des phases métastables peuvent apparaître. On est donc amené à calculer ou plutôt à évaluer des diagrammes de phases simplifiés qui vont donner des indications sur les réactions possibles ou impossibles dans les films minces.

Les éléments d'alliages peuvent aussi modifier les phases qui se forment et leur texture. L'ajout de platine dans un film de nickel conduit à la coexistence de deux structures de NiSi, l'une hexagonale et l'autre orthorhombique¹⁰¹ sur Si(111).

Nous avons vu (§ III.1) que NiSi suit un nouveau type de texture qui est appelé axiotaxie⁵⁸, où les plans dans certains grains et dans le substrat tendent à s'aligner et conduisent à une texture de fibre. Ce type d'alignement de grains mène certainement à une énergie d'interface réduite avec la particularité que cette diminution d'énergie reste indépendante de la courbure d'interface. Ce comportement peut être important lors de l'agglomération et influencer sur la rugosité des films¹⁰². Or, l'ajout de platine limite l'axiotaxie de NiSi¹⁰³ ce qui retarde l'agglomération de NiSi à haute température. L'ajout de platine entraîne aussi à la suppression des phases riches en nickel comme Ni₃Si₂ et Ni₃₁Si₁₂¹⁰⁴.

D'autre part, le platine ou le palladium en faible concentration ne modifie pas fortement la formation des siliciures de nickel à basse température. Les mécanismes de croissance des siliciures de nickel lors de la réaction d'un film de nickel contenant 5% Pd avec un substrat de Si est similaire au cas d'un film de nickel contenant 5% Pt¹⁰⁴. La cinétique de formation de Ni₂Si en présence de platine est limitée par la diffusion du nickel (croissance parabolique) dans le cas de la réaction d'un film de nickel avec un substrat de Si(111)¹⁰⁵.

4. Siliciuration par réaction des bicouches (Ni, Pt) et (Ni, Pd)

Notre étude a été consacrée à la réaction d'alliages Ni(Pt) et Ni(Pd) avec un substrat de silicium pour avoir une meilleure compréhension de la métallisation. La réaction du silicium avec une bicouche présente à la fois certains mécanismes similaires et d'autres différents. La réaction d'une bicouche (M et M*) avec un substrat de silicium dépend fortement de l'espèce diffusant majoritairement, de la température et de la réaction M-M*.

La réaction d'une bicouche Ni/Pt/Si (Pt/Ni/Si) et Ni/Pd/Si (Pd/Ni/Si) avec le silicium, à basse température, où les métaux sont les éléments qui diffusent majoritairement, a été étudiée par Finstad¹⁰⁶. Voici un exemple typique de la formation des siliciures de nickel et de platine lors de la réaction d'une bicouche de Pt-Ni avec un substrat de Si (figure 19).

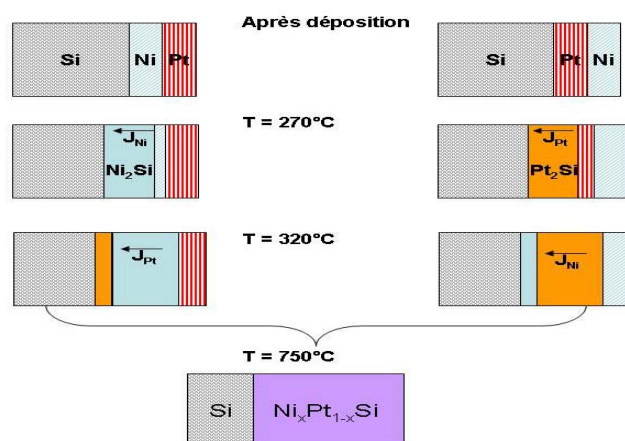


Figure 19 : Schémas représentant la croissance des siliciures lors de la réaction d'une bicouche Ni-Pt avec un substrat de Si.

Lors de la réaction d'une bicouche Ni-Pt (ou Pt-Ni) avec un substrat de silicium à 300°C, Ni_2Si (Pt_2Si) est la première phase qui se forme sans avoir un mélange entre Pt et Ni non consommés. Quand tout le Ni(Pt) est consommé, Pt(Ni) diffuse à travers la couche de Ni_2Si (Pt_2Si) formée et s'accumule à l'interface $\text{Ni}_2\text{Si}/\text{Si}$ ($\text{Pt}_2\text{Si}/\text{Si}$). Après un recuit à 750°C, un seul composé $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}\text{Si}$ subsiste et tous les éléments sont distribués de façon homogène. Il a été suggéré qu'il pouvait y avoir l'existence de deux composés ternaires $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}\text{Si}$ et $\text{Ni}_x\text{Pd}_{1-x}\text{Si}$ à haute température.

5. Redistribution des éléments d'alliage

La redistribution du platine lors de la formation des siliciures de nickel est relativement complexe.

Des études ont été faites sur l'interaction entre le Ni (5% Pt) et le Si (111) en fonction de la température de recuit, le temps et l'épaisseur du film de nickel : elles ont montré que le platine ségrège à la surface de l'alliage de Ni(Pt) au fur et à mesure de la croissance de Ni_2Si ¹⁰⁷. De même, il a été observé que le platine s'accumule dans l'alliage Ni(Pt) non consommé au cours de la formation de Ni_2Si ¹⁰⁸. Lorsque la formation de la phase Ni_2Si est pratiquement terminée, le platine traverse la phase Ni_2Si pour aller à l'interface $\text{Ni}_2\text{Si}/\text{Si}$ ¹⁰⁹. La force motrice pour cette diffusion de platine peut être due à la ségrégation interfaciale (diminution de l'énergie d'interface) mais peut être aussi liée à la formation d'un siliciure de platine. Ensuite (à $T=300\text{-}400^\circ\text{C}$), le platine se retrouve au milieu de la couche NiSi, car la formation de NiSi se produit aux deux interfaces $\text{Ni}_2\text{Si}/\text{NiSi}$ et NiSi/Si . Il faut ensuite atteindre 700°C pour homogénéiser le platine dans la couche NiSi.

La phase NiSi_2 ne se forme que vers 950°C , avec les films contenant 5% de platine déposés sur $\text{Si}(111)$ et contient peu ou pas d'éléments d'alliage. On peut donc estimer que l'élément d'alliage ne s'incorpore pas dans NiSi_2 car sa limite de solubilité doit être faible dans NiSi_2 . Le platine semble donc s'incorporer préférentiellement dans NiSi , car les deux phases PtSi et NiSi ont la même structure et forment une solution solide.

La redistribution du palladium lors de la formation des siliciures de nickel n'a pas été étudiée dans la littérature. Mais comme le platine et le palladium jouent le même rôle sur les mécanismes de formation de phases et la stabilisation de NiSi à haute température, on peut imaginer que leur redistribution est similaire.

V. Redistribution des dopants

1. Généralités sur la redistribution des dopants dans les siliciures

Le dopage des semi-conducteurs est un élément clef pour la fabrication des composants électroniques. En effet, un semi-conducteur pur (intrinsèque) est quasiment un isolant à la température ambiante, avec une bande de valence presque entièrement pleine, et une bande de conduction presque entièrement vide. A titre d'exemple, la densité intrinsèque de porteurs libres dans le silicium est seulement de l'ordre de 10^{10} cm^{-3} à 300 K. Les propriétés électroniques intéressantes sont donc liées à la possibilité de « doper » le matériau par l'introduction d'impuretés adéquates (les dopants) permettant d'introduire les porteurs libres.

Dans le silicium (élément de la colonne IV de la classification périodique), les donneurs sont les éléments de la colonne V (les plus utilisés étant le phosphore et l'arsenic), tandis que les accepteurs sont les éléments de la colonne III (le plus utilisé étant le bore).

La redistribution des dopants lors de la fabrication des transistors MOS (metal-oxide-semiconductor) est primordiale pour leurs caractéristiques électriques. Bien que dans les technologies modernes les dopants soient introduits par l'implantation ionique, des recuits à haute température sont nécessaires, ne serait-ce que pour restaurer la qualité cristalline du matériau endommagé par l'implantation ionique et « activer » les dopants (c'est-à-dire les positionner en site substitutionnel où ils sont électriquement actifs). Au cours de ces traitements à haute température les profils de dopants (c'est-à-dire leur répartition dans le silicium) sont déformés à cause du phénomène tout à fait général de la diffusion provoquée par la température.

L'interaction entre les dopants du silicium et les siliciures est d'une importance cruciale pour la technologie du silicium. La présence des dopants peut influencer la cinétique de

formation des siliciures et leur redistribution peut changer les propriétés électriques de la structure siliciure-silicium. Des siliciures implantés ont aussi été proposés comme source de dopants pour la formation de jonctions peu profondes¹¹⁰.

Des modifications importantes de la redistribution sont observées lors de la fabrication des contacts (par réaction métal/silicium) sur les parties actives des transistors MOS. En effet, la formation des siliciures obtenus par la diffusion réactive entre le métal et le substrat de silicium dopé nécessite la consommation d'une certaine quantité du silicium dopé. La redistribution des dopants va dépendre notamment de la diffusion et de la solubilité de ces dopants dans le siliciure et le silicium, des équilibres thermodynamiques et de la ségrégation.

Wittmer et T.E. Seidel¹¹¹ ont examiné la redistribution des dopants notamment l'arsenic (As) et l'antimoine (Sb) lors de la formation de PtSi, Pd₂Si et NiSi par la technique de rétrodiffusion des particules chargées (RBS). Leurs mesures montrent que Sb est toujours proche de la surface des siliciures, alors que l'As a subi un rejet partiel lors de la formation de PtSi et Pd₂Si pour une grande dose 2.10^{15} at/cm². Par contre, il n'y a pas eu de rejet de l'As lors de la formation de NiSi. La différence de redistribution des dopants lors de la formation des siliciures a été expliquée par les limites de solubilité et la formation des composés métal-dopant.

Dans une étude détaillée de la réaction d'un film de palladium avec un substrat de silicium dopé As, Wittmer et al¹¹² ont étudié le rejet de l'arsenic dans le silicium au cours de la formation de Pd₂Si à 250°C. Au fur et à mesure de la formation de Pd₂Si, l'interface Pd₂Si/Si se déplace vers le silicium en le consommant. L'arsenic ne s'incorpore pas dans Pd₂Si mais est rejeté dans le silicium non consommé : ce phénomène a été appelé « snowplow ». La figure 20 représente un schéma de l'effet snowplow sur la redistribution de l'arsenic lors de la formation de Pd₂Si. Le snowplow a pour origine la différence de limite de solubilité ou de diffusion entre les deux phases. L'accumulation des dopants aux interfaces peut être due soit à un effet snowplow, soit à une ségrégation aux interfaces qui minimise les énergies d'interface. Lors de cette étude, les auteurs ont aussi montré que l'arsenic rejeté dans le silicium, prend deux types de positions atomiques : en substitutionnel et en interstitiel. On estime que la profondeur de pénétration des dopants dans le silicium liée au snowplow est de 10 nm environ. Il a été proposé que des défauts ponctuels générés près de l'interface siliciure/Si lors de la formation des siliciures par la diffusion réactive seraient responsables de la diffusion des dopants dans le silicium à basse température¹¹³.

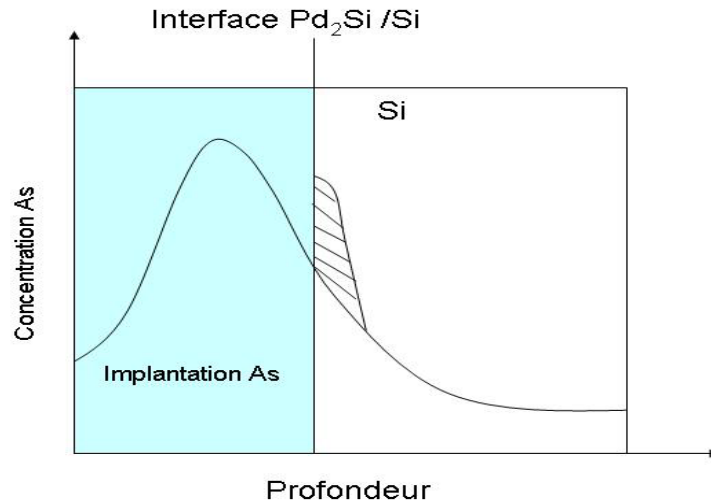


Figure 20 : Schéma de l'effet snowplow sur l'implantation de l'arsenic lors de la formation de Pd_2Si .

La création de ces défauts ponctuels a été largement étudiée par d'autres auteurs^{114,115,116} qui ont montré que ces défauts n'apparaissent pas près de l'interface lors de la formation des siliciures.

Le phénomène de snowplow des dopants au cours de la formation des siliciures a été reporté dans plusieurs cas, notamment le cas de l'arsenic lors de la formation de FeSi , FeSi_2 et CrSi_2 ¹¹⁷. Par contre lors de la formation de TiSi , TiSi_2 , VSi_2 et TaSi_2 , l'arsenic ne subit pas de snowplow^{113,118}.

2. Redistribution des dopants dans les siliciures de nickel

La redistribution des dopants dans la phase NiSi et plus particulièrement à l'interface NiSi/Si joue un rôle crucial pour l'utilisation de NiSi dans le procédé salicide.

Ohdomari et al¹¹⁹ ont montré le snowplow de l'arsenic dans le silicium au cours de la formation de Ni_2Si après des recuits entre 275°C et 300°C et de NiSi après des recuits entre 400°C et 700°C , lors de la réaction d'un film de nickel avec deux types de substrat de Si (001) et (111) dopés en arsenic. Les mesures des dopants actifs ont été réalisées par activation des neutrons, effet Hall et mesures de résistivité. L'arsenic est accumulé près des interfaces $\text{Ni}_2\text{Si/Si}$ et NiSi/Si . La profondeur de pénétration de l'arsenic dans le silicium après redistribution est de l'ordre de 10-30 nm et augmente avec la température. La fraction des dopants activés électriquement après le snowplow lors de la formation de NiSi à 700°C est estimée à 6.5%¹¹⁹. Cette fraction est similaire à celle après formation de Pd_2Si ¹²⁰.

D'après des mesures de RBS sur trois systèmes Ni/Si , Cr/Si et Ta/Si , une étude comparative de la redistribution de l'arsenic lors de la formation des siliciures a été réalisée,

en distinguant deux cas : dans le premier cas, l'arsenic est initialement implanté dans le silicium et dans l'autre cas, l'arsenic est initialement implanté dans le métal¹²¹. Cette étude a mis en évidence deux facteurs influençant la redistribution de l'arsenic : la position initiale de l'arsenic par rapport à l'espèce mobile et la diffusion de l'arsenic dans le siliciure formé à la température de la réaction métal-silicium.

Le profil de concentration de l'arsenic après la formation de la phase NiSi¹²² a été mesuré par spectrométrie de masse d'ions secondaires. La figure 21 correspond à une mesure SIMS de la concentration de Ni, Si et As en profondeur après siliciuration à 300°C et 450°C par RTP, pour un dépôt de 13 nm de nickel sur un substrat de silicium dopé en arsenic avec une énergie de 4 keV et une dose de 2.10^{15} at/cm². Une redistribution non homogène de l'arsenic dans NiSi ainsi que la présence de deux pics dans la concentration de l'arsenic ont été observées^{123,124}.

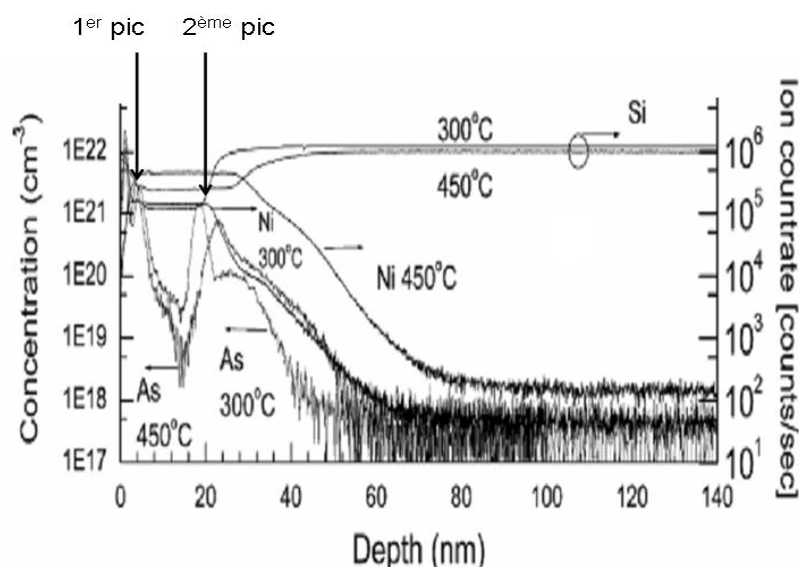


Figure 21 : Profils de concentration SIMS de Ni, Si et As après le dépôt de 13 nm de Ni/Si(As) recuit à 300°C et 450°C par RTP¹²².

Le premier pic de la figure 21 correspond à une accumulation près de la surface et le deuxième pic à une accumulation près de l'interface siliciure/Si. L'accumulation de l'arsenic à l'interface NiSi/Si observée par le SIMS a été expliquée par une ségrégation de l'arsenic.

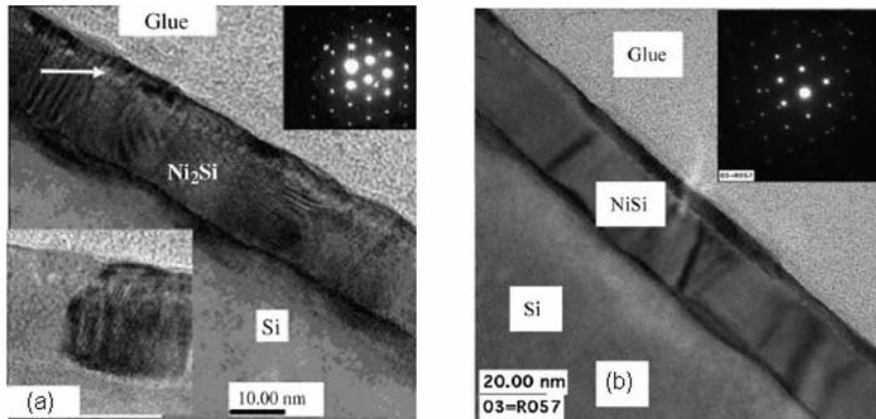


Figure 22 : Coupe transversale par MET après le dépôt de 13 nm de Ni/Si(As) recuit à (a) 300°C et (b) 450°C par RTP¹²².

La figure 22 montre les images de microscopie électronique en transmission qui correspondent aux deux recuits RTP. A 300°C, la présence de la phase Ni_2Si est observée principalement tandis qu'à 450°C, NiSi s'est formé. D'autre part, dans les deux cas, la présence d'une couche poreuse près de la surface est mise en évidence, cette couche a été suggérée comme étant une accumulation des lacunes due à l'effet Kirkendall. Les dopants vont migrer de préférence vers la couche de lacunes, donc le premier pic de l'arsenic correspondrait à une ségrégation due à l'effet Kirkendall.

Récemment, Pawlak et al¹²⁵ ont observé le rejet (snowplow) d'environ 12% de la dose initiale de l'arsenic dans le silicium non consommé au cours de la formation de la phase Ni_2Si , lors de la réaction d'un film de nickel avec le silicium amorphe/ SiO_2 ou polycristallin/ SiO_2 par des mesures SIMS. Un pic de concentration de l'arsenic près de la surface est encore expliqué par la ségrégation de l'arsenic due à l'effet Kirkendall. Après la consommation complète du silicium, une grande partie de l'arsenic est accumulée à l'interface $\text{Ni}_2\text{Si}/\text{SiO}_2$ pour le silicium polycristallin (environ 51% de la dose initiale) et pour le silicium amorphe (environ 13% de la dose initiale). Il a été proposé trois mécanismes pour expliquer la ségrégation de l'arsenic à l'interface $\text{Ni}_2\text{Si}/\text{SiO}_2$ lors de la formation de Ni_2Si sur le silicium polycristallin : 1) la diffusion à haute température au cours de la recristallisation du silicium polycristallin qui aurait été endommagé par l'implantation du dopant, 2) le rejet de l'arsenic lors de la formation de Ni_2Si indépendamment de la nature du silicium et 3) la diffusion de l'arsenic le long des joints de grain du silicium polycristallin où la force motrice de cette diffusion serait le gradient de la concentration de l'arsenic créé par l'effet snowplow.

Pour conclure, plusieurs auteurs observent une redistribution non homogène de l'arsenic dans NiSi et la présence de deux pics de concentration de l'arsenic ; le premier pic étant près

de la surface et le deuxième pic près de l'interface NiSi/Si. Cependant, les interprétations de cette redistribution divergent, c'est pourquoi, dans notre étude, nous avons aussi examiné cette redistribution dans le but d'en dégager les mécanismes au cours de la formation de NiSi.

Conclusion :

Dans la littérature, il existe des désaccords sur la redistribution des dopants lors de la formation des siliciures de nickel et notamment à l'interface NiSi/Si. Cela est dû à la faible concentration des dopants qui limite le nombre de techniques possibles pour analyser leur redistribution. Le SIMS est quasiment la seule technique qui permet de mesurer les profils des dopants. Cependant, le SIMS a ses limites, notamment aux interfaces et lorsque l'échantillon présente plusieurs matrices : la détermination des quantités de dopants est difficile car le taux d'ionisation et la vitesse de pulvérisation dépendent de la matrice analysée.

L'addition d'éléments d'alliage permet d'améliorer les propriétés des siliciures. La redistribution des éléments d'alliage dans les structures siliciures/ silicium est proche de celle des dopants. Une différence importante entre les dopants et les éléments d'alliage est leur proportion : en général, elle est inférieure à 1% pour les dopants et de quelques pourcents pour les éléments d'alliage. De ce fait, les techniques expérimentales qui se prêtent à l'étude de la redistribution des éléments d'alliages sont plus nombreuses.

Références :

-
- ¹ J. Philibert, Defect and diffusion forum, **66-69**, (1989), 995.
 - ² Y. Adda, J. Philibert, « la diffusion dans les solides », Presses Universitaires de France, Paris, (1966).
 - ³ J. Philibert, « Diffusion et transport dans les solides », Editions de physique, (1985).
 - ⁴ J. C. Fischer, J. Appl. Phys., **22** (1951) 75.
 - ⁵ L.G. Harrison, Trans. Faraday Soc. **57**, 1161 (1961)
 - ⁶ L.S. Darken, R. W. Gurry, Physical Chemistry of metals, McGraw Hill, New York, (1953).
 - ⁷ C. Canali, G. Madji and G. Ottavoani, J. Appl. Phys. **50** (1979) 255.
 - ⁸ J. Philibert, Appl. Surf. Sci. **53**, (1991) 74.
 - ⁹ P. Gas et F.M. d'Heurle, Appl. Surf. Scien. **73**, (1993)153.
 - ¹⁰ M. A. Nicolet, and S. S. Lau, "VLSI Electronics, Microstructure science", edited by Ni. G. Einspruch and G. B. Larrabee (academic, New York, 1983), vol **6**, p 330.
 - ¹¹ F. M. d'Heurle, J. Mater. Res. **3**, (1988), 167

- ¹² K. R. Coffey, L. A. Clevenger, K. Barmark, D. A. Rudman et C. V Thompson, Appl. Phys. Lett. **55** (1989) 852.
- ¹³ W. A. Johnson et R.F. Mehl, Trans. AIME. **135**, (1939) 416.
- ¹⁴ M. Avrami, J. Chem. Phys. **7**, (1939) 1103; **8**, (1940) 212; **9**, (1941) 177.
- ¹⁵ J.W. Cahn, Acta Metall. **4**, (1956) 499.
- ¹⁶ L.A. Clevenger, C.V. Thompson, R.C. Cammarata, and K.N. Tu, Appl. Phys. Lett. **52**, (1988) 795.
- ¹⁷ D.A. Porter and K.E. Easterling “phase transformations in metals and alloys” second edition (1991).
- ¹⁸ U. R. Evans, Trans. Electrochem. Soc., **46** (1924) 247.
- ¹⁹ B. E. Deal et A. Grove, J. Appl. Phys. **36** (1965) 3770.
- ²⁰ F. M. d’Heurle, P. Gas, J. Philibert, et O. Thomas, Metals Materials and Processes, **11** (1999) 217.
- ²¹ F. Nemouchi, D. Mangelinck, C. Bergman, P. Gas et U. Smith, Appl. Phys. Lett. **86** (2005) 041903.
- ²² F. M. d’Heurle, P. Gas, J. Mater. Res. **1**, (1986) 205.
- ²³ U. Gösele and K. N. Tu, J. Appl. Phys. **51** (1982) 3252.
- ²⁴ F. M. d’Heurle, Materials Science Forum. **155-156**, (1994) 1.
- ²⁵ D. I. Harvey and G. J. Cameron., J. Australian Inst. Met. **4**, (1969) 255.
- ²⁶ F. M. d’Heurle , P. Gas, et J. Phillibert, Sol. Stat. Phen., **41** (1995) 93.
- ²⁷ P. Kofstad, « High Temperature Corrosion », Elsevier, London, (1988) 243.
- ²⁸ F. M. d’Heurle et O. Thomas, Defect and Diffusion Forum, **129-130** (1996) 137.
- ²⁹ O. Thomas, P. Gergaud, C. Rivero et F. M. d’Heurle, DIMANT (2004) 801.
- ³⁰ J. T. Pan et I. A. Belech, Thin Solid Films, **113**, (1984)129.
- ³¹ F. Nemouchi, Thèse de doctorat « Réactivité de films nanométriques de nickel sur substrats silicium-germanium », Université des sciences d’Aix-Marseille III, 2005.
- ³² D. Mangelinck, Thèse de doctorat « Etudes de l’adaptation des paramètres cristallins de NiSi₂ et Si par substitution du nickel » Université des sciences d’Aix-Marseille III, 1995.
- ³³ T. Barge, Thèse de doctorat «Formation des siliciures par réaction métal-Silicium : Rôle de la diffusion », Université des sciences d’Aix-Marseille III, 1993.
- ³⁴ C. Revero, Thèse de doctorat « Contraintes mécaniques induites par procédés de la microélectronique : développement des contraintes lors des réactions Co-Si et Ni-Si », Université des sciences d’Aix-Marseille III, 2005.

- ³⁵ M. Megdiche, Thèse « Développement des contraintes lors de la réaction entre un film mince de métal et un substrat de Si : Application aux systèmes Pd/Si(001) et Pd/Si(111) » Université des sciences d'Aix-Marseille III, 2006.
- ³⁶ P. Nash et A. Nash, Bulletin of alloy phase diagrams, **8** (1987) 1.
- ³⁷ G. Ottaviani and K. N. Tu, J.W. Mayer, Physical Review B, **24**(6) (1981) 24.
- ³⁸ C.-D Lien, M.-A. Nicolet, and S. S. Lau. Phys. Stat. Sol. **81** (1984) 123.
- ³⁹ P. Gergaud, C. Rivero, M. Gailhanou, O. Thomas, B. Froment, et H. Jaouen et V. Carron. Appl. Phys. Lett., **87** (2005) 041904.
- ⁴⁰ C. Lavoie, F. M. d'Heurle, C. Detavernier, et C. Cabral Jr. Micro. Eng., **70** (2003) 144
- ⁴¹ K. N. Tu, W. K. Chu, and J.W. Mayer, Thin Solid Films, **25**, (1975) 403.
- ⁴² J. O. Olowolafe, M.-A. Nicolet, and J.W. Mayer, Thin Solid Films, **38** (1976) 143.
- ⁴³ F. Hodaj, A. M. Gusak, Acta Materialia. **52** (2004) 4305.
- ⁴⁴ L. A. Clevenger et C. V. Thompson, J. Appl. Phys. **67** (1990) 1325.
- ⁴⁵ P. Knauth, A. Charaï, C. Bergman et P. Gas, J. Appl. Phys. **76** (9) (1994) 5195.
- ⁴⁶ K. Maex. Physics World, **8** (1995) 35.
- ⁴⁷ R. W. Bower et J. W. Mayer,. Appl. Phys. Lett. **20** (1972) 359.
- ⁴⁸ W.K. Chu, H. Kraüttele, J.W. Mayer, H. Müller, et M.-A. Nicolet. Appl. Phys. Lett., **25** (1974) 454.
- ⁴⁹ W.K. Chu, S.S. Lau, J.W. Mayer, H. Müller, et M.-A. Nicolet. Thin Solid Films, **25** (1975) 393.
- ⁵⁰ T. G. Finstand. Phys. Stat. Sol., **63** (1981) 223.
- ⁵¹ F.M d'Heurle, S. Peterson, L. Stolt, et B. Strizker. J. Appl. Phys, **53** (1982) 5678.
- ⁵² C.-D Lien, M.-A. Nicolet, et S. S. Lau. Thin. Solid. Films., **143** (1986) 63.
- ⁵³ D.J. Coe, E.H. Rhoderick, J. Phys. D : Appl. Phys. **9** (1976) 965.
- ⁵⁴ F.M. d'Heurle, C.S. Petersson, J.E.E. Baglin, S.J. LaPlaca, C.Y. Wong, J. Appl. Phys. **55** (1984) 4208.
- ⁵⁵ G. Majini, F. Della Valle, C. Nobili, J. Phys. D: Appl. Phys. **17** (1984) L77.
- ⁵⁶ C.-D Lien, M.-A. Nicolet, et S. S. Lau. Phys. Status Solid (a) **81** (1984) 123.
- ⁵⁷ C. Detavernier, C. Lavoie, F.M. d'Heurle, J. Appl. Phys. **93** (2003) 2510.
- ⁵⁸ C. Detavernier, A. S. Ozcan, J. L. Jordan-Sweet, F. M. Ross, C. Lavoie, Nature **426** (2003).
- ⁵⁹ P. Gergaud, C. Rivero, M. Gailhanou, O. Thomas, B. Froment, et H. Jaouen. Mater. Scie.Eng. **B114-115** (2004) 67.

- ⁶⁰ C. Lavoie, F. M. d'Heurle, C. Detavernier, et C. Cabral Jr. *Electrochem. Soc. Symp. Proc.*, **2002/11** (2002) 455.
- ⁶¹ C. Coia, C. Lavoie, A.J. Kellock, F. D'Heurle, C. Detavernier et P. Desjardins., *Conf sur Diffusion in Solids and Liquids*, (2005) 407.
- ⁶² P. Gas, F. M. d'Heurle, F. K. LeGues, et S.J. La Placa, *J. Appl. Phys.* **59** (1986) 3458.
- ⁶³ R. Massara et P. Feschotte, *Journal of Alloys and Compounds*, **201** (1993) 223.
- ⁶⁴ L. Ley, Y. Wang, V. Nguyen Van, S. Fisson, D. Souche, G. Vuye et J. Rivory., *Thin Solid Films* **270** (1995) 561.
- ⁶⁵ R. A. Donaton, S. Jin, H. Bender, T. Conard, I. Dewolf, K. Maex, A. Vantomme, and G. Langouche, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2** (1999)195.
- ⁶⁶ G. Larrieu, E. Dubois, X Wallart, X. Baie et J. Katchi., *J. Appl. Appl. Phys.* **94** (12) (2003) 7801.
- ⁶⁷ A. A Naem, *J. Appl. Phys.* **113** (1988) 4161.
- ⁶⁸ B.-Y. Tsui et M.-C. Chen., *J. Appl. Phys.* **68** (12) (1990) 6246.
- ⁶⁹ M.A.E. Wandt, C.M. Comrie, J.E. Mcleod, R. Pretorius., *J. Appl. Phys.* **67** (1990) 230.
- ⁷⁰ J.E.E. Baglin, F.M. d'Heurle, W.N. Hmmer et S. Petersson., *Nucl. Instr. and Meth.* **168** (1-3) (1980) 491.
- ⁷¹ C. Canali, C. Catellani, M. Prudenziati, W.H. Wadlin et C. Evans Jr., *Appl. Phys. Lett.* **31** (1977) 43.
- ⁷² J.M. Poate et T.C. Tisone., *Appl. Phys. Lett.* **24** (1974) 391.
- ⁷³ H. Muta et D. Shinoda., *J. Appl. Phys.* **43** (1972) 2913.
- ⁷⁴ S.M. Zhou, M. Hundhausen, T. Stark, L. Y. Chen et L. Ley., *J. Vac. Sci. Technol. A* **17(1)** (1999) 144.
- ⁷⁵ M. Wittmer., *J. Appl. Phys.* **54** (9) (1983) 5081.
- ⁷⁶ H. Takai, P.A Psaras, K. N. Tu., *J. Appl. Phys.* **58** (1985) 4165.
- ⁷⁷ T. Stark, H. Grunleitner, M. Hundhausen et L. Ley, *Thin Solid Films* **358** (2000) 73.
- ⁷⁸ R. Massara et P. Feschotte, *Journal of Alloys and Compounds*, **190** (1993) 249.
- ⁷⁹ J.A. Wysocki et P.E. Duwez., *Metallurgical Transition A*, **12 A** (1981) 1455.
- ⁸⁰ H.C. Baxi et T.B. Massalski., *J. Phase. Equilibra*, **12** (3) (1991) 4.
- ⁸¹ F. Edelman, C. Cytermann, R. Brener, M. EizenBerg, R. Weil et W. Beyer., *J. Appl. Phys.* **71** (1) (1992) 289.
- ⁸² M. Bartur et M-A. Nicolet., *J. App. Phys.* **54** (1983) 5404.
- ⁸³ K.T. Ho, C.-D. Lien, U. Shreter et M.-A. Nicolet., *J. App. Phys.* **54** (1985) 227.

- ⁸⁴ J. Farmer, M.A.E. Wandt et R. Pretorius., Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 1643.
- ⁸⁵ N. W. Cheung, M. -A. Nicolet, M. Wittmer, C. A. Evans, Jr. T. T. Sheng, Thin solid Films **79** (1981) 51.
- ⁸⁶ E.C. Zingu, J.W. Mayer, C. Comrie, R. Pretorius., Phys. Rev. B **30** (1984) 5616.
- ⁸⁷ C.-D. Lien, M.A. Nicolet, C.S. Pain, J. App. Phys. **57** (1985) 224.
- ⁸⁸ C.M. Comrie et J.M. Egan., J. App. Phys. **64** (1988) 1173.
- ⁸⁹ R.W. Bower, D. Sigurd, R.E. Scott., Solid State Electron. **16** (1973) 1461.
- ⁹⁰ B. Coulman, H. Chen., J. App. Phys. **59** (1986) 3467.
- ⁹¹ P. Gergaud, O. Thomas, B. Chenevier., J. App. Phys. **94** (2003) 1584.
- ⁹² P. Gergaud, M. Megdiche, O. Thoms et B. Chenevier., Appl. Phys. Lett. **83** (2003) 1334.
- ⁹³ P. Nash et M.F. Singleton, Alloy Phase Diagrams, **10** (3) (1989).
- ⁹⁴ A. Nash et P. Nash, Alloy Phase Diagrams, (1990) 2839.
- ⁹⁵ W. Wopersnow et K. Schubert, Z. Metallkde, **67** (1976) 807.
- ⁹⁶ D. Mangelinck, J. Y. Dai, J. Pan, and S. K. Lahiri, Appl. Phys. Lett. **75** (1999) 1736.
- ⁹⁷ D. Z. Chi, D. Mangelinck, J.Y. dai et S.K. Lahiri., Appl. Phys. Let. **73** (2000) 3385.
- ⁹⁸ D. Mangelinck, B. A. S. Zuruzi, and S. K.Lahiri, “An alloy and method for increasing the thermal stability of nickel salicide” Singapore patent no 200003795-2.
- ⁹⁹ P. S. Lee, K. L. Pey, D. Mangelinck, J. Ding, A. S. T. Wee, L. Chan., IEEE Electron Devices Letters, **22** (2001) 568.
- ¹⁰⁰ D. Mangelinck, HDR « L’effet d’alliage dans les siliciures : mécanismes fondamentaux de croissance et stabilité application à la microélectronique » Université Paul Cézanne d’Aix-Marseille III, 2005.
- ¹⁰¹ J. Y. Dai, D. Mangelinck, S. K. Lahiri, Appl. Phys. Let. **75** (1999) 2214.
- ¹⁰² D. Deduytsche, C. Detavernier, R. L. Van Meirhaeghe, C. Lavoie., J. Appel. Phys. **98** (2005) 033526.
- ¹⁰³ C. Detavernier et C. Lavoie., Appl. Phys. Let. **84** (18) (2004) 3549.
- ¹⁰⁴ C. Lavoie, C. Detavernier, C. Cabral Jr., F.M. d’Heurle, A.J. Kellock, J. Jordan-Sweet, J.M.E. Harper, Micro. Eng. **83** (2006) 2042.
- ¹⁰⁵ F. Corni, B.G. Gregorio, G. Ottaviani, G. Queirolo, J.P. Follegot., Appel. Surf. Sci. **73** (1993) 197.
- ¹⁰⁶ T.G. Finstard, Thin solid Films **51** (3) (1978) 411.
- ¹⁰⁷ G. Ottaviani, K. N. Tu, W. K. Chu, L. S. Hung and J. W. Mayer, J. Appel. Phys. **53**(7) (1982) 4903.

- ¹⁰⁸ P. S. Lee, K. L. Pey, D. Mangelinck, J. Ding, L. Chan, Solid State Com, **128** (9-10) (2003) 325.
- ¹⁰⁹ F. Corni, C. Nobili, G. Ottaviani, R. Tonini, B. G. Gregorio, G. Queirolo., Appl. Surf. Sci. **91** (1995) 107.
- ¹¹⁰ C. C. Wang, C. J. Lin, , M. C. Chen, J. Electrochem. Soc. **150** (9) (2003) 557.
- ¹¹¹ M. Wittmer et T.E Seidel, J. Appl. Phys. **49** (12) (1978) 5827.
- ¹¹² M. Wittmer, C.-Y. Ting, I. Ohdomari et K.N. Tu., J. Appl. Phys. **53** (10) (1982) 6781.
- ¹¹³ M. Wittmer, K.N. Tu., Physical Review B, **29** (4) (1984) 2010.
- ¹¹⁴ S.M. Hu, Appl. Phys. Let. **51** (1981) 308.
- ¹¹⁵ U. Erlesaud, M. Östling, B.G. Svensson et P. Gas, Appl. Surf. Scien. **53** (1991) 224.
- ¹¹⁶ C. Christensen, J.W. Petersen et A. N. Larsen, Appl. Phys. Let. **61** (1992) 1426.
- ¹¹⁷ A. Rockett, J.E. greene, H. Jiang, M. Östling, C.S. Petersson, J. Appl. Phys. **64** (1988) 4187.
- ¹¹⁸ L.R. Zheng, L.S. Hung, et J.W. Mayer, J. Appl. Phys. **58** (1985) 1505.
- ¹¹⁹ I. Ohdomari, M. Akiyama, T. Maeda, M. Hori et al , J. Appl. Phys. **56** (10) (1984) 2725
- ¹²⁰ I. Ohdomari, K.N. Tu, K. Suguro, M. Akiyama, I. Kimura et K. Yondeda, Appl. Phys. Let. **38** (1981) 1015.
- ¹²¹ Z. Wei, Y. Genquig, Y. Ning, Z. Zuyao et Z. Shihchang, Vacuum **39** (2-4) (1989) 153.
- ¹²² Y.-L. Jiang, A. Agarwal, G.-P. Ru, G. Cai, B.-Z. Li, Nuc. Instru. Meth. Phys. Res. B **237** (2005) 160.
- ¹²³ Y.-L. Jiang, A. Agarwal, G.-P. Ru, G.-P. Qu, J. Poate, B.-Z. Li, et W. Holland, Appl. Phys. Let. **85** (2004) 410.
- ¹²⁴ S.P. Murarka et Willams, J. Vac.Sci. Technol. B **5** (1987) 674.
- ¹²⁵ M.A. Pawlak, T. Janssens, A. Lauwers, A. Vantomme, W. Vandervorst, K. Maex et J.A. Kittl, Appl. Phys. Let. **87** (2005) 181910.

Chapitre II : Techniques expérimentales

Introduction

De manière générale, les siliciures ont été étudiés par de nombreuses techniques expérimentales. Dans notre étude, les couches minces métalliques ont été élaborées par pulvérisation cathodique. Nous nous sommes intéressés principalement à caractériser les phases qui se forment lors de la réaction d'un film métallique (allié ou non) avec un substrat de silicium monocristallin orienté (100), dopé ou non.

Nous avons couplé différentes techniques de caractérisation, dans le but d'une meilleure compréhension des mécanismes de croissance et de redistribution des éléments d'alliage et des dopants lors de la réaction du métal avec le silicium. Nous avons utilisé deux techniques de caractérisation qui, jusqu'à présent, n'avaient pas été adaptées à l'étude des films minces de siliciures : la calorimétrie différentielle à balayage¹ et la sonde atomique tomographique assistée par un laser femtoseconde.

Dans ce chapitre, nous commençons par une description de la préparation des échantillons (majoritairement des films minces), ensuite, nous décrivons les principes fondamentaux de chaque technique *in situ* et *ex situ*.

I. Techniques d'élaboration des couches minces et des siliciures massifs

I.1. Nettoyage des substrats

Le silicium s'oxyde très rapidement à l'air. L'oxyde natif de quelques nanomètres d'épaisseur se comporte comme une barrière de diffusion ou de réaction entre le silicium et tout autre élément. Avant chaque dépôt, les substrats subissent donc une attaque chimique dans un bain de solution d'acide fluorhydrique (HF) dilué à 5% permettant d'ôter cet oxyde natif. Les plaquettes de silicium sont séchées après le bain sans être rincées. Après ce nettoyage de la surface, l'échantillon est introduit dans l'enceinte de pulvérisation cathodique.

I.2. Pulvérisation cathodique

Nous avons utilisé la pulvérisation cathodique pour déposer des couches minces sur un substrat de silicium, car cette technique est principalement utilisée dans la microélectronique. En effet, cette technique permet de réaliser le dépôt de la couche métallique sur l'ensemble des transistors MOS.

Le matériau à déposer, appelé matériau cible, est introduit dans l'enceinte à vide, sous forme d'une plaque de quelques millimètres d'épaisseur et de dimensions sensiblement égales à celles de la

¹ La DSC n'avait pas été adaptée pour l'étude de la réaction d'un film mince sur un substrat monocristallin.

pièce à recouvrir. En générale, cette cible est fixée sur une électrode refroidie (la cathode) que l'on porte à une tension négative de 3 à 5 kV. Une deuxième électrode (l'anode) est disposée parallèlement à la cible, à une distance de quelques centimètres. L'anode sert de porte-substrat et est maintenue à la masse.

Si la pression résiduelle dans l'enceinte est comprise entre 10^{-4} et 10^{-2} mbar, le champ électrique créé entre les deux électrodes provoque l'ionisation du gaz résiduel. Cette ionisation apparaît sous forme d'un nuage luminescent, localisé entre les deux électrodes (le plasma), c'est ce phénomène que l'on observe dans les tubes fluorescents. Au même moment, un courant électrique s'établit entre les deux électrodes : le gaz résiduel est devenu conducteur, il contient alors :

- des électrons, qui sont attirés par l'anode,
- des ions positifs qui sont attirés par la cible (cathode).

Si l'on place une pièce devant la cible, on observe que cette pièce se recouvre progressivement d'une couche du même matériau que celui de la plaque constituant la cible. Le dépôt est dû à la condensation d'atomes provenant de la cible, expulsés de celle-ci sous l'effet de l'impact d'ions positifs contenus dans le gaz luminescent, et attirés par la cible du fait de sa polarisation négative. Le taux de pulvérisation cathodique dépend de la masse des ions autant que de leur énergie, il est très sensible à l'angle d'incidence des ions de bombardement.

Notre laboratoire est équipé d'une enceinte de pulvérisation cathodique qui contient trois cibles : deux sur lesquelles est appliquée une tension continue (pour les métaux) et une cible sur laquelle est appliquée une tension alternative (pour les semi-conducteurs). Les cibles sont équidistantes entre elles et sont inclinées de 45° par rapport à la normale du porte-échantillon. Les particules pulvérisées vont donc se déplacer en lignes droites avec un minimum de collisions. Au cours du dépôt, le substrat tourne avec une vitesse de l'ordre de 7 tr/min pour améliorer l'homogénéité de l'épaisseur de la couche déposée.

Le gaz introduit dans notre enceinte est l'argon. La pression de travail dans notre enceinte peut aller de quelques 10^{-4} mbar à quelques 10^{-3} mbar au cours du dépôt.

Nous avons aussi la possibilité de réaliser la co-déposition de deux matériaux à partir de deux cibles différentes. Nous avons utilisé cette dernière technique pour réaliser les dépôts de nickel allié en platine dans certains cas. Nos dépôts ont été réalisés avec quatre cibles d'éléments purs Ni, Pt, Pd et Si, et aussi deux cibles d'alliages $\text{Ni}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}$ et $\text{Ni}_{0.87}\text{Pt}_{0.13}$.

I.3. Elaboration des siliciures massifs avec un four à lévitation

Une grande partie de cette étude a été consacrée aux films minces de siliciure de nickel allié en platine et plus particulièrement au comportement du platine lors de la formation des siliciures de nickel. Pour cela, nous avons essayé de déterminer la solubilité du platine dans la phase Ni_2Si à

partir des échantillons massifs. Dans ce paragraphe, nous décrivons la méthode de préparation de ces échantillons massifs.

La préparation des échantillons massifs se fait à partir de matériaux de très haute pureté (au moins 99.999%). Une quantité de Ni, Si et Pt, correspondant aux proportions attendues dans le composé final, est prélevée sur des barreaux massifs pour former les composés Ni_2Si et NiSi purs et avec différentes concentrations de platine. La première étape consiste à polir chacune des faces des morceaux découpés afin d'ôter tous les défauts superficiels et obtenir la masse voulue. Ce polissage s'effectue à l'aide de papiers de SiC de granulométrie décroissante. Ensuite les échantillons sont nettoyés dans un bain d'acides sous ultrasons (mélange d'acide nitrique, acide fluorhydrique et acide chlorhydrique avec des proportions différentes pour le métal ou le semi-conducteur). Les échantillons sont pesés à l'aide d'une balance *Mettler* de précision 10^{-4}g . Le poids total des échantillons massifs est de l'ordre de 15 à 20 g.

La synthèse est réalisée par fusion-solidification des éléments purs. Le procédé de chauffage par induction appelé aussi four à lévitation haute fréquence est très répandu dans l'industrie sidérurgique car il permet de chauffer le matériau sans contact direct avec une source d'énergie dans le but d'éviter toute contamination avec le creuset en Cu. Pendant la synthèse un flux d'argon circule dans l'enceinte du four. Sachant que les points de fusion pour les trois éléments sont différents, il est souvent nécessaire d'effectuer un certain nombre de fusions afin d'obtenir un échantillon ayant non seulement une bonne composition mais aussi une bonne homogénéité. L'échantillon est refroidi rapidement en coupant la puissance.

Un recuit de stabilisation est réalisé pour chaque échantillon dans un four classique sous vide (10^{-6} mbar) à une température de 800°C pendant 24 h. Ce recuit est important pour relâcher les contraintes thermiques dues aux différentes trempes et permettre la croissance des grains. Celle-ci est contrôlée par microscopie optique. Une dernière étape de préparation pour les analyses en DRX est la réduction en poudre des échantillons.

II. Diffraction et réflectivité des rayons X

II.1. Diffraction des rayons X

a. Principe de la diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est principalement utilisée pour identifier les phases cristallines présentes dans un matériau et leurs textures. La diffraction est le résultat de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome. Cette notion d'interférence prend toute son ampleur lorsque l'objet a une structure périodique.

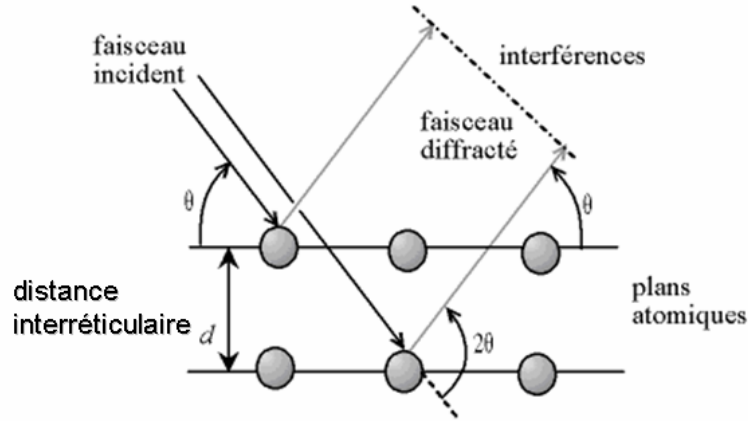


Figure 1 : Schéma de principe de la diffraction des rayons X

La figure 1 schématise le principe de la diffraction des rayons X. La longueur d'onde du faisceau sondé doit être de l'ordre de grandeur des distances interréticulaires. L'intensité diffractée par un cristal est le produit entre un facteur de forme et le facteur de structure :

$$I(\vec{R}) = |G(\vec{R})|^2 = |F(\vec{R}) \times L(\vec{R})|^2$$

où \vec{R} est le vecteur de direction dans le réseau réciproque, F le facteur de structure et L le facteur de forme.

Le facteur de forme dépend de la forme et de la taille du cristal. Le calcul de ce facteur est classique en optique pour les études de diffraction-interférence, et peut s'avérer utile pour des cristaux ayant une ou plusieurs dimensions très petites (en nombre de paramètres de maille), ce qui introduit un relâchement des conditions de diffraction (l'amplitude diffractée ne s'annule pas tout de suite dès qu'on s'écarte des conditions de diffraction exactes). Par contre, le facteur de structure dépend du contenu diffusant dans la maille. Chaque maille peut être constituée de plusieurs atomes qui ont un pouvoir diffusant différent. En d'autres termes, le facteur de structure représente la somme des pouvoirs diffusants en chaque point de la maille.

Quand la différence de marche entre les rayons incidents et les rayons diffractés par les plans atomes est égale à un nombre entier de fois la longueur d'onde, il y a interférence constructive. Soit 2θ l'angle entre la direction des rayons incidents et celle des rayons diffractés, il y a donc interférence constructive quand la loi de Bragg est satisfaite :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin(\theta)$$

où d_{hkl} est la distance interréticulaire de la famille de plan (h k l), θ l'angle entre le faisceau incident des rayons X et la surface de l'échantillon, λ la longueur d'onde et n l'ordre de diffraction.

La condition de Bragg se traduit de manière plus générale par l'égalité vectorielle suivante :

$$\vec{Q} = \vec{R} = \vec{k} - \vec{k}_0$$

où \vec{k} et \vec{k}_0 sont respectivement les vecteurs d'onde de faisceaux incidents et diffractés, \vec{Q} le vecteur de diffusion et \vec{R} le vecteur du réseau réciproque qui s'exprime par la relation suivante :

$$\vec{R} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

où h, k, l sont les indices de Miller et \vec{a}^*, \vec{b}^* et \vec{c}^* sont les vecteurs de base du réseau réciproque.

b. Identification des phases et géométrie

Dans ce travail, nous avons étudié la formation des phases dont les paramètres de maille sont connus. L'identification des phases lors des réactions s'est faite par comparaison des diagrammes obtenus soit avec les diagrammes de poudre expérimentaux de la base de données JCPDS, soit en simulant les spectres de diffraction avec le logiciel de cristallographie « CaRine cristallography »¹.

La géométrie $\theta - 2\theta$ est généralement utilisée pour l'analyse des poudres, i.e. pour des orientations cristallines distribuées de façon aléatoire et homogène dans le volume d'analyse. Nous avons utilisé cette géométrie pour étudier les films minces, en considérant qu'un film polycristallin est proche d'une poudre. Il faut noter que les seuls plans sondés sont les plans parallèles à la surface de l'échantillon comme le montre la figure 2. Une autre géométrie est adaptée à l'étude des films très minces (Seeman-Bohlin)². Pour cette géométrie, le faisceau incident est rasant et fixé à un angle donné (entre 0.5 et 2°) et le détecteur parcourt une large gamme angulaire pour rechercher les plans en condition de Bragg. L'utilisation d'un angle faible, permet de concentrer le faisceau à la surface de l'échantillon.

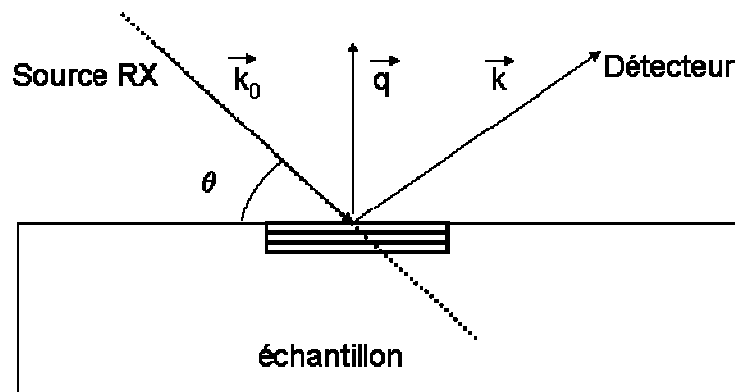


Figure 2 : Représentation de la géométrie symétrique de Bragg-Brentano.

c. Dispositif de diffraction

Nous avons à notre disposition un diffractomètre $\theta - \theta$, c'est-à-dire que les optiques, incidente et diffractée, sont découplées. L'appareil sur lequel les diagrammes de diffraction ont été réalisés est

un diffractomètre commercial « *Philips X'pert MPD* ». Les rayonnements X sont produits à l'aide d'un tube à source en cuivre. Le tube à rayons X se compose d'un corps en cuivre, refroidi par circulation d'eau et d'un filament en tungstène alimenté par un courant de chauffage. Les électrons éjectés par le filament sont accélérés vers l'anode, sous une tension maximale. Le mouvement des électrons et leur interaction dans le matériau de l'anode produisent un rayonnement avec deux composantes :

- un spectre continu dont l'énergie maximale correspond à la tension appliquée,
- les raies caractéristiques du matériau de l'anode (Cu).

Un filtre de nickel entre les fentes et la source atténue très fortement les longueurs d'onde inférieures à 1.487Å et ne laisse que deux longueurs d'onde prépondérantes $K_{\alpha 1}$ (1.5406 Å) et $K_{\alpha 2}$ (1.5443 Å).

Le diffractomètre possède par ailleurs deux détecteurs optiques : l'un servant à la géométrie classique Bragg-Brentano (ou encore θ -2 θ), l'autre servant à la géométrie des couches minces (Seeman-Bohlin) optimisée pour la caractérisation des films très minces. Nous n'avons pas utilisé souvent cette deuxième géométrie, car elle conduit à l'apparition des pics parasites. Le diffractomètre est aussi équipé de trois supports porte-échantillon :

- le « spinner », permet d'observer des poudres ou des plaquettes à la température ambiante. Au cours de l'analyse, le spinner peut réaliser une rotation qui permet d'homogénéiser la diffraction.
- Une chambre en température « TTK 450 » : cette chambre se substitue au spinner devant le faisceau et permet d'effectuer une analyse des échantillons lors des traitements thermiques jusqu'à 450°C sous vide.
- Une chambre en température « HTK 1200 » : cette chambre permet de réaliser des analyses de diffraction lors des traitements thermiques jusqu'à 1200°C sous vide.
- Un groupe de pompage assure un vide jusqu'à 10^{-6} mbar à température ambiante.

Nous avons utilisé les différentes géométries avec les différents supports en fonction des objectifs que nous souhaitons obtenir. Nous avons utilisé la géométrie Bragg-Brentano pour suivre la formation des siliciures en fonction du temps, à une température donnée ou par paliers de température. C'est donc avec cette géométrie, couplée à la chambre « TTK 450 » sous un vide de l'ordre de 10^{-6} mbar, que des recuits isothermes ont été effectués. La vitesse de montée en température est au maximum de 35°C/min. Une fois la température voulue atteinte, le diffractomètre exerce des balayages successifs de l'échantillon. Nous avons donc un suivi dans le temps l'évolution des pics de diffraction. L'intensité des pics de diffraction des rayons X étant

proportionnelle au volume de la phase qui diffracte, l'intensité de chaque pic dépend de l'épaisseur de la couche qui lui correspond. Ces expériences permettent donc de faire une analyse quantitative de la formation des phases et de leurs cinétiques.

Nous avons aussi réalisé des mesures de diffraction des rayons X *in situ*, lors d'un recuit isochrone, en collaboration avec C. Lavoie à Brookhaven (NY). Ces mesures ont été faites sur une ligne du rayonnement synchrotron avec une longueur d'onde de 1.77Å avec une géométrie de type Seeman-Bohlin avec un θ invariant.

II.2. Réflectivité des rayons X en incidence rasante

La détermination des épaisseurs des phases formées après dépôt et recuit est cruciale dans la microélectronique et la mesure des rugosités d'interfaces est indispensable pour la compréhension et le contrôle des phénomènes physiques. La réflectivité des rayons X (RRX) permet de déterminer l'épaisseur, la densité et la rugosité des couches minces déposées sur un substrat dans la gamme des épaisseurs de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres. Lorsque l'échantillon se compose de plusieurs phases, l'analyse des courbes de RRX est complexe car elle fait intervenir de nombreux paramètres dont l'épaisseur de chaque phase ainsi que la rugosité de chaque interface.

Nous rappelons, dans ce paragraphe, quelques notions de base de l'optique et les lois fondamentales permettant la compréhension et l'analyse des spectres de réflectivité des rayons X.

a. Indice complexe de réfraction

Quel que soit le milieu (homogène ou non) où ils se propagent, les rayons X ont une vitesse extrêmement voisine de celle de la lumière dans le vide : ils ne subissent donc pratiquement aucune déviation due à la réfraction. Pour rendre compte de l'interaction photon-matière, la théorie électromagnétique introduit un paramètre macroscopique : l'indice de réfraction. Pour les fréquences élevées, l'indice tend vers 1 par valeurs inférieures. Il s'exprime en fonction du facteur de diffusion atomique, et s'écrit sous la forme suivante pour un élément simple³:

$$n = 1 - \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} N [f_1(E) + if_2(E)]$$

Dans le cas d'un corps composé de plusieurs matériaux, il vient :

$$n = 1 - \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} \sum_i N_i [f_{1i}(E) + if_{2i}(E)]$$

Avec : r_0 : rayon classique de l'électron $r_0 = e^2/mc^2$

N_i : nombre d'atomes de l'espèce i par unité de volume

E : énergie du rayonnement $E(\text{eV}) = 12398.5/\lambda (\text{\AA})$

f_1 et f_2 : parties réelle et imaginaire du facteur de diffusion atomique. Le premier facteur f_1 correspond au nombre d'électrons libres (nombre d'oscillateurs) participant à la déviation de l'onde électromagnétique. f_2 traduit l'ensemble des processus d'atténuation dans le milieu. A partir d'une compilation de données publiées par de nombreux auteurs, Henke et al⁴ ont établi une banque de valeurs expérimentales et théoriques de f_1 et f_2 , pour une gamme d'énergie allant de 30 eV à 10000 eV. Nous nous sommes référés à cette table, périodiquement réactualisée, pour certaines simulations réalisées dans ce travail.

La relation de l'indice de réfraction s'écrit plus généralement sous la forme :

$$n = 1 - \delta + i\beta$$

Où δ est le décrément à l'unité de l'indice de réfraction et β le coefficient d'extinction.

b. Réflexion totale.

La réflexion totale a été pendant longtemps le seul moyen de réfléchir le rayonnement X. Lorsqu'une onde plane, se propageant dans l'air d'indice $n=1$, rencontre la surface d'un milieu d'indice $n<1$, il se produit le phénomène de réflexion totale, à condition que l'incidence soit suffisamment rasante. L'angle de réflexion totale limite θ_c par rapport à la surface se déduit des lois de Snell-Descartes :

$$\cos(\theta_c) = n$$

$$\text{Soit : } \theta_c = \sqrt{2(\delta^2 + \beta^2)^{\frac{1}{2}}} \approx \sqrt{2\delta}$$

Car en première approximation, $\beta \ll \delta$.

En réalité, la réflexion n'est jamais totale à cause de l'absorption. Pour un matériau idéal, d'absorption nulle, la réflexion serait totale jusqu'à θ_c , puis chuterait brutalement, à partir de cette limite. Pour le rayonnement K_α du cuivre, δ est de l'ordre de quelques 10^{-5} . Aussi, l'angle limite de réflexion totale n'excède pas quelques dixièmes de degré (0.3° - 0.8°). Lorsque l'angle d'incidence augmente, et devient plus grand que θ_c , l'onde pénètre dans le milieu et l'énergie réfléchie devient très faible, comme le montrent les formules de Fresnel⁵.

c. Réflexion spéculaire

La réflectivité R est définie par le rapport entre l'intensité $I(2\theta)$ et l'intensité incidente I_0 :

$$R(2\theta) = \frac{I(2\theta)}{I_0}$$

L'enregistrement représenté sur la figure 3 est une courbe classique de réflexion spéculaire théorique d'une couche mince déposée sur un substrat. Elle correspond à une couche de platine de

200 Å d'épaisseur, déposée sur un substrat de verre. Comme précédemment, nous distinguons deux zones angulaires séparées par l'angle critique θ_c :

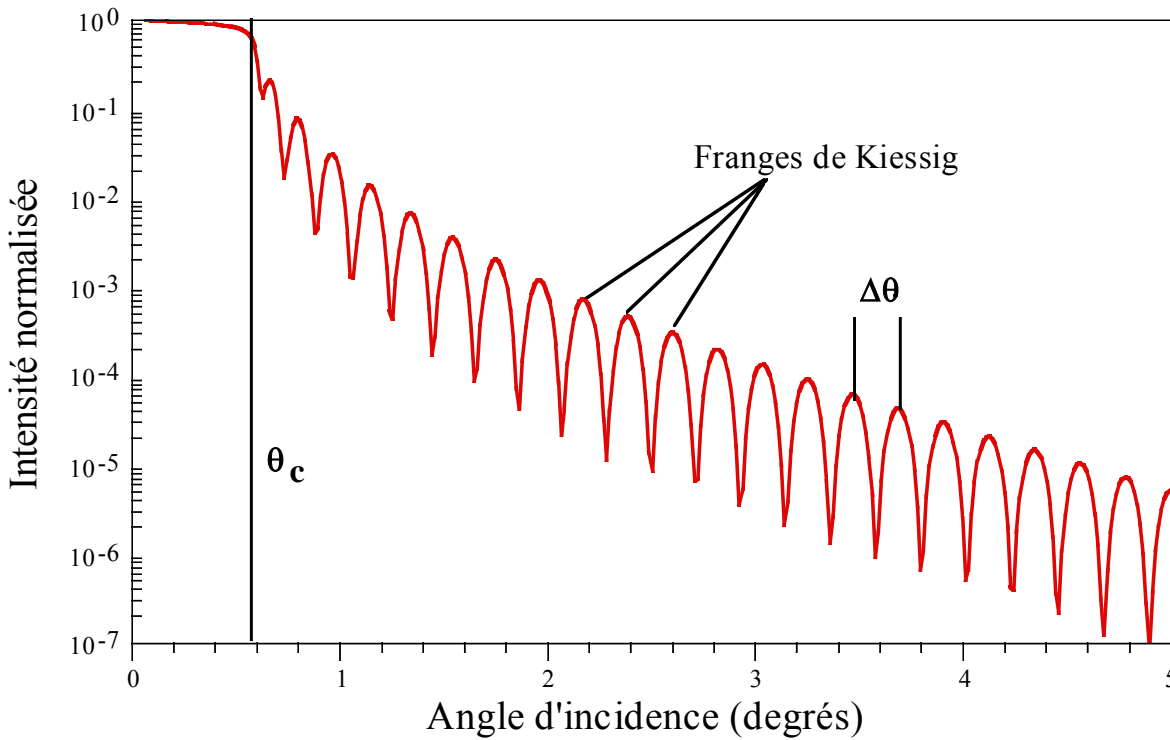


Figure 3 : Réflexion spéculaire théorique d'une couche de platine de 200 Å d'épaisseur.

- le plateau de réflexion totale, pour lequel l'intensité décroît de façon monotone lorsque l'angle d'incidence augmente.

- au delà de l'angle critique, l'intensité oscille autour d'une valeur moyenne qui décroît rapidement avec l'angle. Ces oscillations, appelées franges de Kiessig⁶, proviennent des interférences entre les ondes réfléchies sur les faces limites de la couche (dioptré air-couche et couche-substrat). A partir de la position des pics, on peut remonter à l'épaisseur de la couche déposée e par la relation approchée (absorption négligée et angles suffisamment petits) :

$$e \approx \frac{\lambda}{2\Delta\theta}$$

où $\Delta\theta$ est la différence angulaire entre deux pics consécutifs.

Certaines mesures de réflectivité *ex situ* ont été faites au laboratoire sur le diffractomètre θ - θ , que nous avons décrit dans la partie II.1.c. Cependant, la majeure partie des mesures de réflectivité des rayons X *in situ* et *ex situ* ont été réalisées à l'ESRF sur la ligne BM05.

III. Résistivité quatre pointes

Nous avons complété nos expériences *in situ* par des mesures de résistivité quatre pointes, car en microélectronique, la propriété la plus intéressante est la résistivité. D'autre part, les mesures de résistivité *in situ* couplées avec la DRX *in situ* nous permettent de mieux comprendre les mécanismes de formation des siliciures.

La mesure de résistivité quatre pointes est une mesure de résistance de surface. Le principe de la mesure est simple car il suffit d'injecter un courant i par l'intermédiaire de deux pointes et de récupérer la tension par les deux autres pointes. Ainsi, de la loi d'Ohm $V=RI$, nous pouvons déterminer directement la résistance. Dans notre cas, nous mesurons plus exactement la résistance surfacique. Cette dernière varie comme l'inverse de l'épaisseur de la couche comme le montre la relation suivante :

$$R_s = K \frac{V}{I} = \frac{\rho}{e}$$

Où $R_s(\Omega.m^{-2})$ est la résistance de surface, $V(V)$ la tension, $I(A)$ l'intensité, K un facteur de correction, $\rho(\Omega.m)$ la résistivité. Après une estimation de la valeur de K , la résistance de surface peut s'écrire simplement :

$$R_s = 4.532 \frac{V}{I} = \frac{\rho}{e}$$

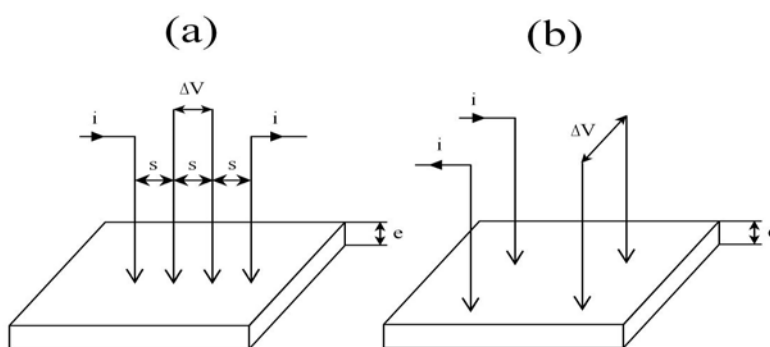


Figure 4 : Principe de mesure de résistivité quatre pointes : (a) Montage pointes en ligne, (b) Montage Van Der Pauw.

Il existe deux configurations principales pour les mesures de résistivité qui sont illustrées sur la figure 4. Nous disposons au laboratoire du montage des pointes en ligne, les mesures ont été réalisées en continu lors d'un traitement thermique et sous un vide de 10^{-6} mbar.

IV. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Quand un matériau subit un changement d'état physique tel qu'une fusion, une transformation de phase ou une transition structurale, ou bien si ce composé réagit chimiquement, de la chaleur est soit absorbée, soit dégagée. Ces processus peuvent être initiés

en augmentant la température du matériau. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est utilisée pour mesurer la chaleur dégagée ou absorbée. La DSC est une technique originale qui nous a permis de déterminer la cinétique de formation des phases et les phénomènes physiques qui accompagnent cette formation.

Dans cette partie, nous détaillons le principe de fonctionnement de la calorimétrie différentielle à balayage, ainsi que la mise au point originale de cette technique pour les films minces.

IV.1. Principe de fonctionnement de la DSC

Le dispositif utilisé permet de mesurer l'énergie nécessaire pour garder l'équilibre thermique, c'est-à-dire pour maintenir la même température entre l'échantillon de température T_e , et la référence de température T_r . Le principe est donc basé sur la compensation de puissance en temps réel au cours de mesures en température. La figure 5 est un schéma du calorimètre qui est constitué :

- de deux coupelles en platine identiques,
- de deux fours de chauffage permettant de réaliser des isothermes et des isochrones avec une gamme de vitesse entre 0,1 et 200°C/min,
- de capteurs de température fixés directement aux deux coupelles,
- de deux porte-échantillons, identiques en masse et en forme : l'un est introduit dans la coupelle « référence » et l'autre dans la coupelle « échantillon »,
- d'un débitmètre pour contrôler le débit d'argon, circulant dans les cellules.

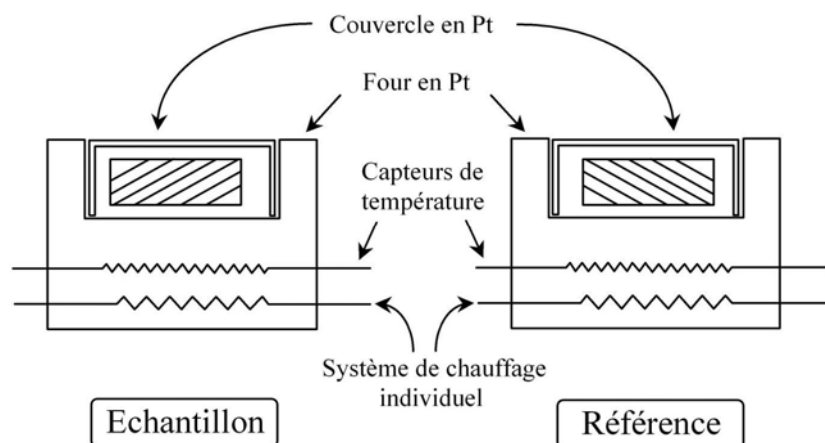


Figure 5 : Schéma d'un calorimètre différentiel à balayage

Le dispositif est complété par un système d'asservissement qui rétablit la différence de température ($T_e - T_r$) entre les deux coupelles en mesurant la puissance nécessaire. L'asservissement de la température qui est montré sur la figure 6, est assuré par deux boucles de régulation. La

première boucle contrôle et ajuste la puissance moyenne fournie aux deux fours qui permet de les chauffer uniformément en suivant la température de la consigne (partie inférieure du schéma de la figure 6). En absence d'échange de chaleur au niveau de l'échantillon, toutes les températures sont égales. Dès qu'il y a un déséquilibre thermique entre l'échantillon et la référence, cela entraîne un signal d'entrée de la deuxième boucle de contrôle (partie haute du schéma de la figure 6). Cette différence de température est compensée par une puissance de chauffage supplémentaire fournie soit à l'échantillon (phénomène endothermique) soit à la référence (phénomène exothermique). La puissance supplémentaire fournie pour réduire l'écart de température le plus rapidement possible est proportionnelle à la quantité de chaleur échangée lors des processus observés.

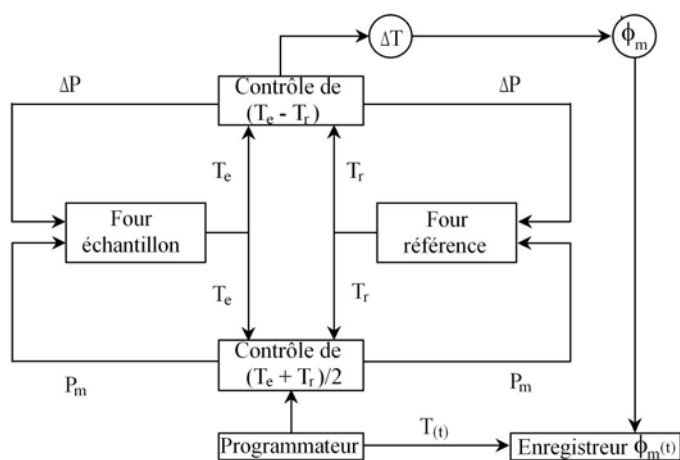


Figure 6 : Schéma du principe de la compensation de puissance

Les mesures de DSC se font sous flux d'argon, contrôlé par un débitmètre massique. Les échantillons sont déposés dans le porte-échantillon en graphite. Le tout est introduit dans une coupelle en platine. La sensibilité sur la mesure de chaleur est de l'ordre de $0.2 \mu\text{W}$ dans les meilleures conditions.

L'appareillage a été préalablement calibré en température et en puissance par des mesures sur des échantillons témoins (zinc et indium) dont la température et l'enthalpie de fusion sont connues afin de compenser les résistances thermiques et les capacités calorifiques du calorimètre.

IV.2. Analyse en film mince par DSC

En général et dans le cas des films minces, pour obtenir un signal détectable en DSC, il faut utiliser des échantillons autosupportés (sans substrat), c'est-à-dire qu'ils sont composés seulement des réactants⁷. Notre objectif a été de réaliser des analyses avec la DSC lors de la réaction d'un film mince métallique avec un substrat de silicium monocristallin. Or dans notre cas, le substrat qui est une plaquette de silicium orienté (100), représente la majeure partie de l'échantillon, l'épaisseur de

la plaquette de silicium étant de l'ordre de 700 μm , cela est 10000 fois plus épais que le film de métal et par conséquent la chaleur fournie pour chauffer le silicium masque totalement les effets thermiques dus aux réactions. Afin de minimiser l'effet du substrat, nous avons procédé à l'amincissement chimique de sa face arrière. Cette procédure est très délicate car l'attaque chimique sur le silicium n'est pas homogène. Cela entraîne des trous dans la plaquette de silicium, qui modifient les phénomènes qui engendrent la formation des siliciures.

Pour éviter ce problème, nous avons finalement utilisé des substrats de silicium polis sur les deux faces orienté (100), d'épaisseur $100 \pm 20 \mu\text{m}$. Dans le but d'améliorer encore le signal de DSC, nous avons déposé une couche métallique sur les deux faces du substrat avec une épaisseur identique ce qui revient à déposer une couche mince de métal sur un substrat de silicium d'épaisseur 50 μm . Nous avons aussi vérifié par RRX que l'épaisseur de la couche déposée sur les deux faces de silicium était identique.

Afin d'éviter l'oxydation du film lors du traitement thermique, un système de pompage a été installé en vue d'obtenir un vide primaire dans les cellules. Ainsi, avant chaque expérience, une série d'au moins trois purges est réalisée (pompage suivi d'une entrée d'argon).

V. Rétrodiffusion de particules chargées (RBS)

La spectroscopie de rétrodiffusion des particules chargées, connue aussi sous le nom de rétrodiffusion de Rutherford (RBS), donne des informations importantes. Elle permet de déterminer l'épaisseur et la composition des différentes couches qui se superposent dans un échantillon (silicium, métal, oxyde, siliciure, etc...).

Principe de la RBS

Les échantillons sont placés dans une enceinte sous vide. Une expérience de rétrodiffusion consiste à envoyer sur l'échantillon à analyser, un faisceau d'ions hélium ($^4\text{He}^+$) de forte énergie (1-2.5 MeV). Les particules rétrodiffusées par les atomes de la cible sont détectées sous un angle θ par rapport à la direction initiale du faisceau.

Le spectre d'énergie de ces particules est caractéristique de la nature et de la répartition en profondeur des éléments présents dans la cible. L'interaction élastique d'une particule légère de masse m et d'énergie E_0 avec un atome de la cible de masse M peut être décrite en première approximation, comme un choc élastique. L'énergie E de l'ion rétrodiffusé par les atomes situés à la surface de l'échantillon, sous l'angle θ est :

$$E = K(m, M, \theta) E_0 \quad \text{où } K \text{ est le facteur cinématique qui ne dépend que de } m, M \text{ et } \theta.$$

Le spectre RBS d'une couche d'un matériau est le nombre H d'ions détectés par unité d'énergie, en fonction de l'énergie détectée W .

Pour résumer, sur un spectre RBS, on lit la nature des éléments par leur position sur l'axe horizontal, l'épaisseur des couches par la largeur des fenêtres sur l'axe horizontal et la composition sur l'axe vertical. Par exemple, la figure 7 représente le spectre idéal d'une couche A_mB_n sur un substrat B. Ce spectre est la superposition de deux spectres : celui dû à la rétrodiffusion par les atomes A et celui dû à la rétrodiffusion par les atomes B. L'épaisseur de la couche A_mB_n est proportionnelle aux différences d'énergie $\Delta W_A^{A_mB_n}$ et $\Delta W_B^{A_mB_n}$ et sa composition est proportionnelle à $H_A^{A_mB_n}$ et $H_B^{A_mB_n}$.

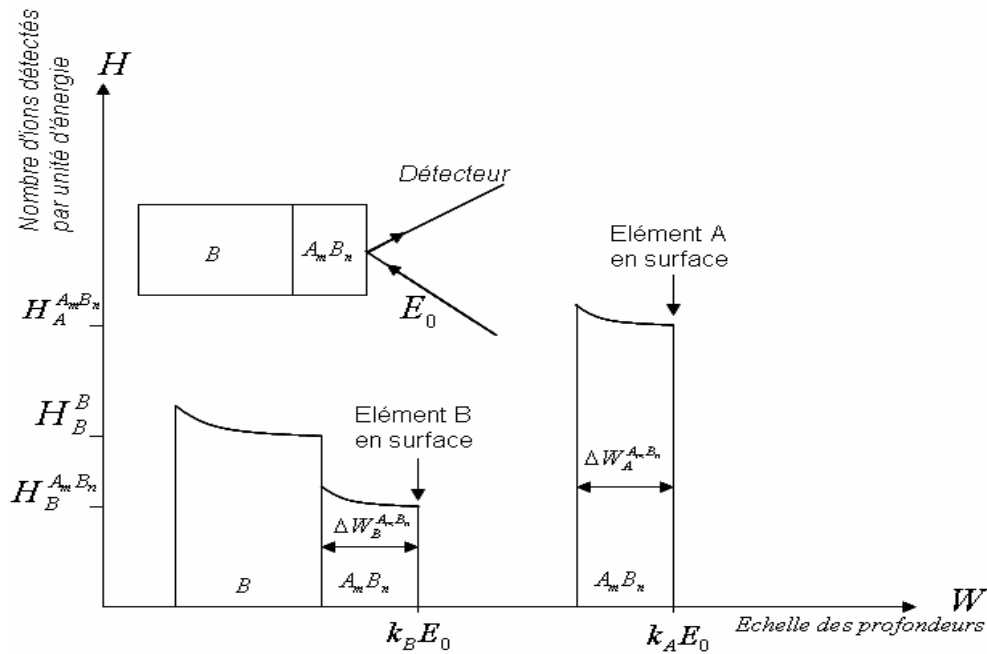


Figure 7: Spectre RBS idéal d'une couche A_mB_n sur un substrat B

On utilise le programme RUMP pour simuler les spectres de RBS⁸. La simulation nous permet de déterminer de manière interactive les épaisseurs et les concentrations des couches dans notre échantillon. Nous avons utilisé particulièrement cette technique pour mesurer les profils de la redistribution des éléments d'alliages après la formation des siliciures de nickel et aussi la redistribution de l'arsenic.

Les expériences ont été effectuées en collaboration avec **T. Osipowicz** du département de Physique de l'Université Nationale de Singapour (NUS).

VI. Spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS)

La Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS) est une technique d'analyse physico-chimique de l'extrême surface. Elle est basée sur la détection des particules chargées (ions secondaires) produites sous l'effet d'un bombardement d'ions incidents (ions primaires). L'analyse SIMS en profondeur est l'une des nombreuses méthodes de caractérisation élémentaire fondée sur l'érosion⁹. Dans cette étude, nous nous intéressons aux profils des éléments qui constituent l'échantillon et plus particulièrement les dopants en fonction de la profondeur, c'est-à-dire la distance z normale à la surface.

VI.1. Principe de fonctionnement

Les appareils utilisés dans ce travail sont deux analyseurs à secteur magnétique fabriqués par Cameca : un IMS-5f et un IMS-7f. La conception mécanique de ces instruments est presque identique. Les expériences sont menées sur des appareillages équipés pour travailler à de faibles énergies d'impact. La figure ci-dessous montre un schéma de l'appareillage IMS-5f (nous ne détaillerons pas ce système, car il est assez complexe).

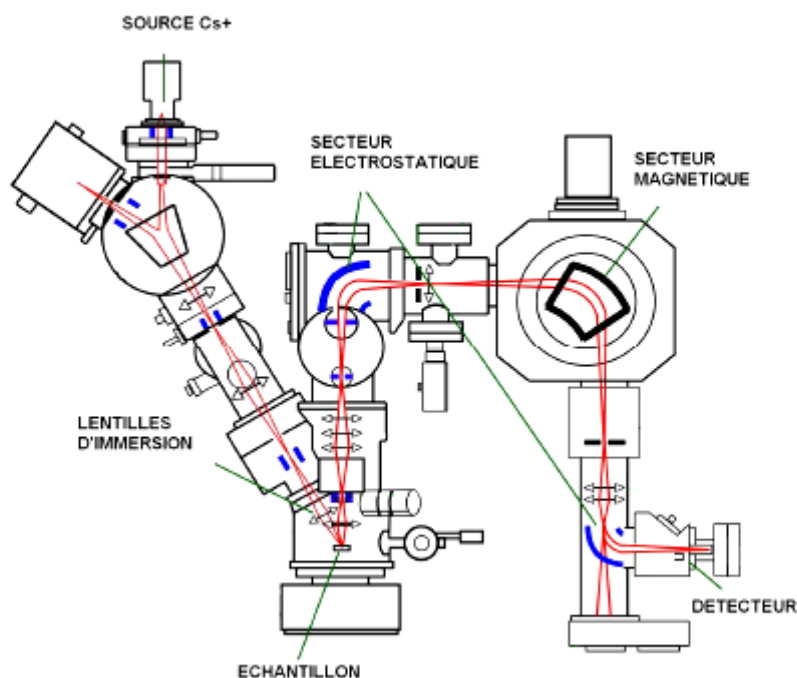


Figure 8 : Schéma de l'appareillage CAMECA IMS-5f

Les ions primaires, suivant leur nature chimique, sont produits par deux sources : une source « gazeuse » duo-plasmatron, pour les ions dérivés de l'oxygène (O_2^+ et O^-), de l'argon (Ar^+) ou du xénon (Xe^+) ; une source « solide » pour la production d'ion Cs^+ . Ils sont extraits par une différence de potentiel U_p , sont filtrés en masse par un champ magnétique primaire et transportés par l'optique

de la colonne primaire. L'échantillon est polarisé à un certain potentiel dit d'extraction ou potentiel secondaire U_s , par rapport au reste de l'appareil et dont le signe dépend de la polarité des ions secondaires à collecter. Il en découle que les ions primaires ont une énergie effective, ou d'impact, E , telle que $E = q(U_p - U_s)$. Les ions secondaires sont extraits d'autant plus efficacement que cette tension est importante (en valeur absolue).

Par construction, les axes optiques relatifs aux faisceaux d'ions primaires et secondaires font un angle $\theta = 30^\circ$. Du fait de leurs trajectoires paraboliques dans la zone de champ uniforme (figure 9), qui est accélératrice ou retardatrice selon les signes respectifs des ions primaires et secondaires, l'angle d'impact α_i est toujours supérieur à 30° pour des ions de même signe, et toujours inférieur à 30° pour des ions de signes opposés.

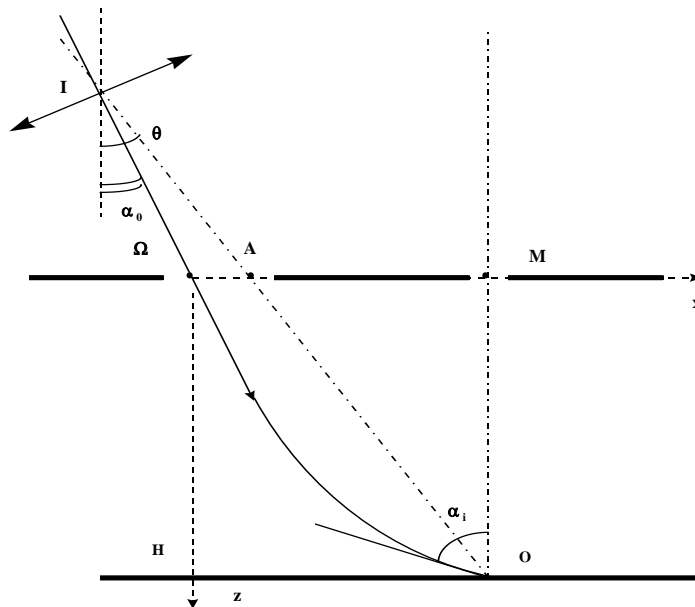


Figure 9 : Trajectoire schématisée des ions incidents dans l'objectif CAMECA

En écrivant simplement la conservation de la vitesse latérale dans une zone de champ uniforme, on obtient la relation entre l'angle incidence et les potentiels primaire et secondaire :

$$\sin \alpha_i = \sin \theta \sqrt{1 + \frac{U_s}{U_p}}$$

Lorsqu'un ion d'une énergie de l'ordre du keV pénètre dans un solide, il perd son énergie par une suite de collisions avec les atomes et les électrons du solide et s'arrête éventuellement à une certaine distance de la surface, dont la moyenne s'appelle profondeur moyenne de pénétration et que l'on note R_p . Dans une certaine gamme d'énergie, la majorité des collisions sont de type élastique et l'ion incident mettra un nombre important d'atomes de la cible en mouvement. Ces atomes mis en mouvement peuvent eux aussi déplacer d'autres atomes, et ainsi de suite. On dénomme ce phénomène récursif cascade de collision. L'éjection d'un atome de la cible a effectivement lieu lorsque ce dernier est mis en mouvement près de la surface, dans la direction du

vide et avec une énergie suffisante pour quitter le solide. Les atomes éjectés sont extraits et analysés par un détecteur.

L'analyse se fait par spectrométrie de masse : toutes les espèces sont détectables de l'hydrogène (H) à l'uranium (U). On peut également réaliser des analyses isotopiques. Mais les facteurs de sensibilité varient facilement d'un facteur 10^4 selon l'élément considéré.

Nous mesurons les profils en profondeur : l'alternance de phases d'abrasion et de phases d'analyse permet de déterminer l'évolution de la quantité des éléments constituant la surface en fonction de la profondeur.

VI.2. Calibrations en profondeur et en concentration

Le nombre moyen d'atomes pulvérisés par l'ion primaire est défini par le taux de pulvérisation Y . Ce taux de pulvérisation Y dépend principalement du matériau, de l'énergie d'impact et de l'angle d'incidence. On définit alors la variable ϕ_p (at/cm²), comme la dose d'ions primaires reçue. La surface d'un échantillon de densité atomique ρ_m (at/cm³) est exposée à une dose élémentaire $d\phi_p$. Une dose élémentaire $d\phi_m = Y \times d\phi_p$ sera pulvérisée, correspondant à une

épaisseur élémentaire $dz = \frac{Y}{\rho_m} \times d\phi_p$.

$$\text{La vitesse d'érosion est alors } v = \frac{dz}{d\phi_p} = \frac{Y}{\rho_m}$$

En pratique, on travaille en temps plutôt qu'en dose primaire. Le signal réellement mesuré est $I_k(t) = \frac{dN_k}{dt}$. Il est généralement supposé que la vitesse d'érosion dans une matrice est constante,

on procède alors par une méthode directe de calibration en profondeur. En fin d'analyse on mesure la profondeur du cratère z_{crat} , ce qui correspond à une dose $\phi_{p,crat}$ ou à un temps d'analyse t_{crat} . On

en déduit alors la vitesse d'érosion $v = \frac{z_{crat}}{t_{crat}}$ et l'on établit l'échelle des profondeurs par la relation :

$$z = v \times t$$

Les mesures de profondeur de cratère sont généralement effectuées par profilométrie mécanique ou optique (interférométrie). La valeur de la vitesse d'érosion que nous avons mesurée dans la phase NiSi est de l'ordre de 0.7 Å/sec pour une énergie d'impact de $E = 1\text{keV}$ et un angle d'incidence $\theta = 53^\circ$. Dans ces conditions, nous avons trouvé que la vitesse d'érosion du silicium et du NiSi était identique.

Les profils sont plus intéressants par concentration atomique $\rho(at/cm^3)$ que par concentration relative $I(ct/sec)$. La calibration directe en concentration d'une analyse est assez complexe. On fait généralement usage d'un échantillon étalon analysé dans des conditions identiques.

A partir de l'échantillon étalon, on détermine le facteur de sensibilité relative RSF :

$$\rho_k(at/cm^3, z) = RSF \times \frac{I_k(ct/sec, z)}{I_m(ct/sec, z)}$$

L'approche par RSF, parce qu'elle comprend la normalisation du signal de l'élément à mesurer par celui de la matrice $I_m(ct/sec, z)$, permet en théorie de s'affranchir des petites variations. La normalisation par le signal de la matrice, contribue aussi à une amélioration de l'effet de matrice. En effet, ce facteur de normalisation dépend de chaque matrice et à chaque nouvelle expérience, la valeur du facteur de sensibilité RSF est déterminée. La valeur du RSF, que nous avons déterminé pour nos conditions d'analyse ($E=1\text{KeV}$, $\theta=53^\circ$) est : $RSF [Cs_2As^+/Cs_2^+] = 4.72e^{23} at/cm^3$

Ce facteur permet de transformer l'échelle des intensités en échelle des concentrations atomiques.

VI.3. Les limites : artefacts du SIMS

Les domaines d'application se limitent à des couches très minces, cependant la résolution en profondeur du SIMS peut atteindre la monocouche¹⁰. La résolution en profondeur est principalement liée à l'énergie d'impact des ions primaires. L'obtention d'une résolution en profondeur nanométrique nécessite donc une maîtrise parfaite des conditions expérimentales. Les phénomènes à éviter sont de deux types : les phénomènes instrumentaux, et les phénomènes physiques tels que le mixage collisionnel et la rugosité éventuellement induite en cours d'analyse. Les premiers sont toujours évitables en prenant des précautions d'analyse, les derniers ne le sont que par le choix de paramètres d'analyse où ils ne se produisent pas. Les limites de résolution dans les meilleures conditions sont de l'ordre de 1 nm en profondeur et de $10^{17} at/cm^3$ en concentration atomique¹¹.

Le fait que le rapport de masse / charge puisse être identique pour l'élément atomique et pour la molécule, il peut contribuer à la mesure d'intensité des ions. Ceci dégrade la détection limite et peut engendrer une interprétation fautive des profils en profondeur¹². Au commencement du bombardement, l'abrasion est instable, ce qui fautive les résultats observés. Il ne faut donc pas tenir compte du début du profil jusqu'à 2-3 nm, le temps que l'abrasion se stabilise.

Les profils SIMS présentés dans les résultats, ont été obtenus en utilisant un faisceau d'ions primaires Cs^+ à faible énergie et une pression de travail dans la chambre autour de $3.10^{-7} Pa$. La surface d'attaque par les ions primaires est de l'ordre de $200*200 \mu m^2$. Nous avons analysé les ions

moléculaires NiCs^+ , Cs_2^+ , SiCs_2^+ et AsCs_2^+ . Nous avons analysé les ions positifs combinés MCs^+ et MCs_2^+ comme ions secondaires pour réduire les effets de matrice^{13,14}. Les mécanismes de formation de ces ions moléculaires MCs^+ et MCs_2^+ ont été décrits auparavant en détail^{15,16}. Il a notamment été montré que l'utilisation des ions primaires de césium couplée à l'analyse des ions secondaires AsCs_2^+ permet de travailler à basse énergie avec un rendement nettement meilleur par rapport aux ions AsCs^+ plus classiquement utilisés. Le signal des ions Cs_2^+ a été utilisé comme un signal de quantification de la matrice et les profils en profondeur de AsCs_2^+ ont été normalisés point par point par le signal de matrice Cs_2^+ afin de réduire les effets de matrice.

VII. Microscopie électronique en transmission

Le microscope électronique en transmission à haute résolution est actuellement l'outil le plus puissant disponible pour explorer la structure cristallographique et chimique de la matière solide à une échelle atomique. Lors de la réaction d'un film métallique nanométrique avec un substrat de silicium, un certain nombre de phases apparaissent avec des épaisseurs très faibles de l'ordre de 2 à 5 nm. Afin de caractériser la structure des phases et les interfaces formées, nous avons utilisé la microscopie électronique en transmission qui permet d'observer à 2D des détails allant jusqu'aux arrangements des colonnes atomiques. D'autre part, nous avons utilisé la spectrométrie de dispersion d'énergie des rayons X (Energy Dispersive X-ray Spectrometry) qui donne une information sur la composition chimique de l'objet observé.

VII.1. Principe de la microscopie électronique en transmission (MET)

Le principe de base consiste à éclairer l'échantillon à étudier avec un faisceau d'électrons d'énergie constante de l'ordre d'une centaine de kilovolts (100 à 200 kV). Ce faisceau est focalisé sur l'échantillon par un système condenseur composé de lentilles électromagnétiques et de diaphragmes permettant de régler l'intensité et la taille du faisceau sonde. Le faisceau transmis est projeté sur l'écran du microscope ou sur une émulsion sensible aux électrons. Il existe deux modes de fonctionnement : le mode de diffraction et le mode imagerie. En faisant varier la distance focale, on passe d'un mode à l'autre.

Diagramme de diffraction électronique d'un cristal

En microscopie électronique en transmission, la relation de Bragg s'applique à la diffraction des électrons avec deux particularités :

- la longueur d'onde des électrons est très petite par rapport aux paramètres cristallins.

Les angles de diffraction sont donc très petits et la condition de Bragg devient : $2\theta = \frac{n\lambda}{d_{hkl}}$

D'autre part, la sphère d'Ewald a un rayon très grand ($\frac{1}{\lambda}$) et peut être assimilée à un plan.

- les échantillons sont très minces et dans le cas d'un monocristal, les domaines de diffraction ont la forme de fins bâtonnets perpendiculaires à la direction d'amincissement.

Pour observer une réflexion d'indice hkl, il faut que la sphère d'Ewald coupe le réseau réciproque. La faible courbure de la sphère d'Ewald et la forme des domaines de diffraction entraînent un grand nombre de réflexions simultanées qui forment le diagramme de diffraction. Si le faisceau incident est orienté suivant une direction [u, v, w], le diagramme de diffraction est une partie du plan réciproque (uvw)* qui passe par 0. Les distances interréticulaires correspondant à une

réflexion (hkl) sont données par la formule :

$$d_{hkl} = \frac{L\lambda}{R}$$

où L est la longueur de la caméra, R la distance de la tâche de diffraction au centre du diagramme de diffraction. Les diagrammes de diffraction permettent de caractériser les phases cristallines formées.

Image bidimensionnelle

L'image de l'échantillon est formée soit à partir du faisceau transmis : « champ clair », soit à partir du faisceau diffracté : « champ sombre ». Le contraste de l'image dépend essentiellement de la nature des atomes rencontrés (plus ou moins lourds), de l'épaisseur de l'échantillon et de l'orientation de l'échantillon par rapport au faisceau.

En champ clair, deux mécanismes principaux vont être à l'origine des contrastes observés :

- l'absorption des électrons : les zones les plus absorbantes ou les plus épaisses apparaissent noires.
- les réflexions cristallines : lorsqu'un défaut amène localement le réseau qui est dans son voisinage dans une position de Bragg, l'image y est alors plus sombre puisque l'amplitude du faisceau transmis est diminuée par la formation de faisceaux réfléchis.

Les parties qui ne sont pas en position de diffraction transmettent bien les électrons et vont apparaître claires d'autant plus que ces zones sont riches en éléments légers.

VII.2. Analyse dispersive des rayons X

La microscopie électronique en transmission est associée en général à la spectrométrie de dispersion d'énergie des rayons X (Energy Dispersive X-ray Spectrometry ou EDX) qui donne des informations sur la composition chimique de l'objet observé. L'interaction inélastique entre les

électrons primaires et les électrons liés aux atomes produit des rayons X. L'analyse des raies caractéristiques de chaque élément permet de déterminer la composition chimique du matériau et constitue la spectrométrie de dispersion des rayons X.

Le volume analysé augmente avec le diamètre initial de la sonde d_s , l'énergie des électrons incidents E_0 et la nature des éléments. Pour un échantillon de silicium analysé par microscopie électronique à balayage (MEB), le volume d'analyse a la forme d'une poire d'environ 3 μm de diamètre et 2 μm de profondeur lorsque les électrons incidents sont accélérés par une tension de 12 kV. L'analyse de couches minces d'une centaine de nanomètres par cette technique donne donc uniquement des estimations sur les compositions chimiques. L'analyse EDX dans un microscope électronique en transmission permet une détermination plus précise de la composition chimique d'une phase que celle associée à un MEB, car la taille de la sonde est plus faible ainsi que l'énergie des électrons. Cette technique reste néanmoins beaucoup moins précise que les spectres RBS.

Nous avons utilisé cette technique (EDX) pour caractériser la redistribution du platine lors de la formation des siliciures de nickel allié en platine. Ainsi, nous pouvons comparer ces profils avec les spectres obtenus par RBS.

VII.3. Préparation des échantillons pour le MET

Lors des analyses MET, la profondeur de pénétration des électrons dans le matériau est très faible, il est donc nécessaire d'amincir les échantillons avant de les observer au microscope. Deux méthodes principales de préparation sont connues, soit la préparation des lames par polissage mécanique suivie d'un amincissement ionique et soit une méthode qui consiste à préparer des lames par faisceau d'ions focalisés (FIB).

Les échantillons ont été préparés pour des observations en vue transverse. Pour cela, nous avons préparé des lames minces par FIB. L'instrument FIB (Focused Ion Beam) est constitué d'une colonne ionique montée dans un microscope électronique à balayage. Le faisceau d'ions permet d'une part, d'usiner l'échantillon et d'autre part, de faire une image soit électronique soit ionique (selon les détecteurs à disposition) pour contrôler l'usinage. La gravure ionique est suivie in situ par le microscope électronique. Les machines FIB travaillent généralement avec des ions gallium d'énergie comprise entre 1.5 et 30 kV. La taille de la sonde ionique est de l'ordre de 20 nm. Après avoir sélectionné la zone d'intérêt dans le FIB, il est impératif de déposer sur sa surface une couche de carbone et un film métallique de platine d'environ un micron d'épaisseur pour protéger la surface du matériau pendant l'amincissement. Une source d'évaporation métallique (platine, tungstène, ...) est incluse dans l'appareil pour déposer un film protégeant la surface à usiner. Le FIB peut être équipé d'un micromanipulateur interne pour l'extraction de la lame.

L'usinage ionique est réalisé d'abord avec un faisceau d'ions de 20 à 30 kV en incidence normale par rapport à la surface de l'échantillon. Deux tranchées déterminent les faces extérieures de part et d'autre de la zone d'intérêt, pour se rapprocher jusqu'à ne laisser entre elles qu'une lamelle d'épaisseur nanométrique à l'endroit désiré. La largeur et la profondeur de ces tranchées sont généralement d'une dizaine de microns. Ensuite, l'échantillon est incliné de 0.5 à 1° pour procéder à un amincissement final, à faible tension, de la zone pré usinée. Cette étape permet de remédier aux imperfections de l'attaque à haute tension et d'éliminer la couche amorphe créée pendant l'usinage.

Enfin, ces lames sont introduites dans le microscope électronique en transmission pour les observer.

Appareillage utilisé

Une partie des échantillons a été caractérisée par MET au MFA² à Budapest (Hongrie) dans le cadre d'une collaboration avec le Pr J. Labar. Les préparations des échantillons et les mesures ont été réalisées au sein du MFA. Ce laboratoire est équipé d'un MET de marque Phillips CM20 (200 kV) doté d'un canon à électrons à effet de champ (LaB6), d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) indiquant la nature chimique des éléments présents et leurs proportions respectives.

L'autre partie des échantillons a été préparée et caractérisée au CP2M à Marseille.

VIII. Sonde atomique tomographique (SAT)

Un nombre limité de techniques expérimentales permet d'accéder, à une échelle subnanométrique, à la quantification d'hétérogénéités chimiques. La sonde atomique tomographique est la seule technique qui permet de caractériser les interfaces et des joints de grains en 3D. Depuis sa découverte, cette technique a permis de caractériser les matériaux métalliques. Récemment, il a été montré que la sonde atomique couplée avec un laser femtoseconde, ouvre une très grande gamme d'applications, notamment celle des semi-conducteurs¹⁷.

Les sondes atomiques classiques, tomographiques et assistées par laser femtoseconde, sont des techniques d'analyses destructives. Elles reposent sur deux phénomènes, l'ionisation et l'évaporation par effet de champ, nécessitant la présence en surface de l'échantillon d'un champ électrique de l'ordre de 30 à 50 V/nm.

² MFA : Research Institute for Technical PHysics and Materials Science, H-1525, Budapest-114, PO Box 49, Hongrie

VIII.1. La microscope ionique

Le principe du microscope ionique est rappelé en figure 10. Dans une enceinte, des atomes de gaz rares (Ne, He) sont introduits sous une faible pression proche de 10^{-3} Pa. Les atomes de gaz s'ionisent positivement sous l'effet de l'intense champ électrique créé à la surface de la pointe. Les ions ainsi produits sont repoussés vers l'écran de visualisation et offrent une image de la surface de la pointe. Le résultat est une image projetée et agrandie détaillant la structure atomique de la surface de l'échantillon.

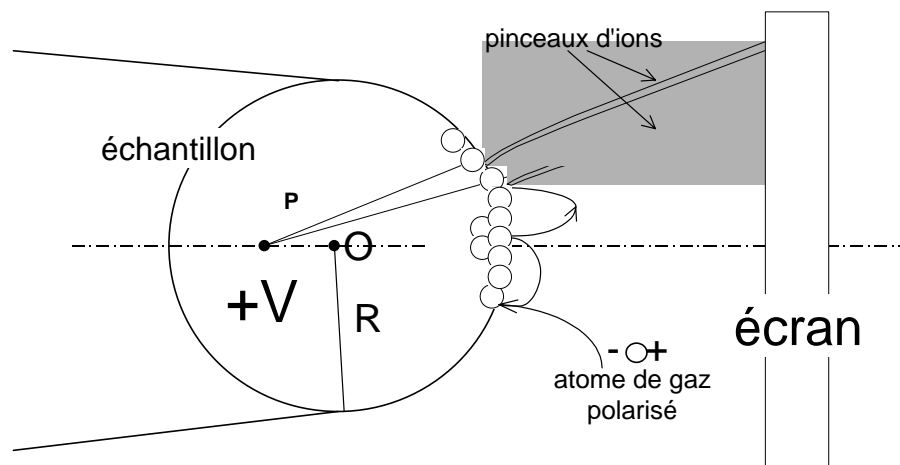


Figure 10 : principe du microscope ionique (thèse de E. Cadel¹⁸)

Le grandissement du microscope ionique est donné par l'équation suivante:

$$G = \frac{L}{(m+1)R}$$

Où $m = \frac{OP}{R}$ est un paramètre qui définit le point de projection P du microscope (figure 10). Sa valeur proche de 0,6 définit une projection quasi-stéréographique. La distance pointe-écran L de l'ordre de quelques dizaines de centimètres et le rayon de courbure R de la pointe de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, conduit à un grandissement G de quelques millions.

VIII.2. La sonde atomique classique

La combinaison d'un microscope à effet de champ et d'un spectromètre de masse à temps de vol a permis à la fin des années soixante de déterminer pour la première fois la nature chimique des atomes évaporés. Une aire particulière de l'échantillon est préalablement sélectionnée. Les trajectoires des ions évaporés par effet de champ sont similaires à celles des atomes de gaz ionisés. Le spectromètre de masse à temps de vol est équipé d'un détecteur sensible à une particule, placé sur le chemin des ions. Le concept de la sonde atomique a été introduit par Müller et al. en 1968¹⁹.

Le schéma de principe de la sonde atomique classique est représenté sur la figure 11. Un potentiel continu V_o surmonté de brèves impulsions hautes tensions V_p est appliqué à l'échantillon. La répétition, jusqu'à une fréquence pouvant atteindre actuellement 1700 Hertz, des impulsions V_p provoque le départ des atomes en surface sous la forme d'un ion n fois chargés. Le laps de temps écoulé entre le départ d'un ion et son arrivée sur le détecteur quantifie son temps de vol t_v .

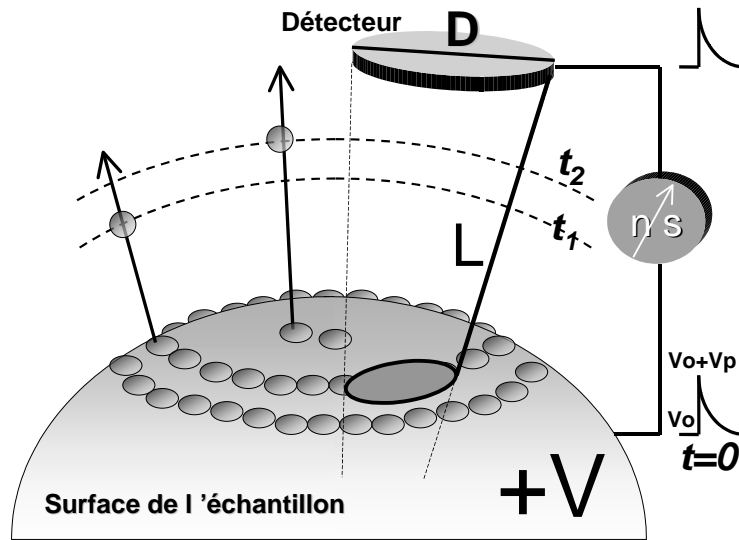


Figure 11 : Principe de la sonde atomique classique en référence (thèse de E. Cadel ¹⁸)

L'énergie cinétique acquise par un ion n fois chargé de masse M est égale à son énergie potentielle de départ. Cette égalité aboutit à l'écriture des équations suivantes où v est la vitesse de l'ion et L sa longueur de vol :

$$ne(V_o + V_p) = \frac{Mv^2}{2} \quad \text{puis} \quad \frac{M}{n} = 2e(V_o + V_p) \left(\frac{t_v}{L} \right)^2$$

La valeur du rapport masse sur état de charge $\frac{M}{n}$, relative aux différents isotopes de chacun des éléments chimiques, permet d'identifier l'ion détecté. Les ions détectés et identifiés contribuent à la construction d'un spectre de masse. La figure 12 est un spectre de masse relatif à l'analyse d'un alliage FeAl en sonde atomique classique. L'aluminium et le fer sont détectés sous une forme doublement chargée. On note sur ce spectre la séparation entre les différents isotopes du fer ($M = 54, 56, 57, 58$) et l'isotope de l'aluminium ($M = 27$).

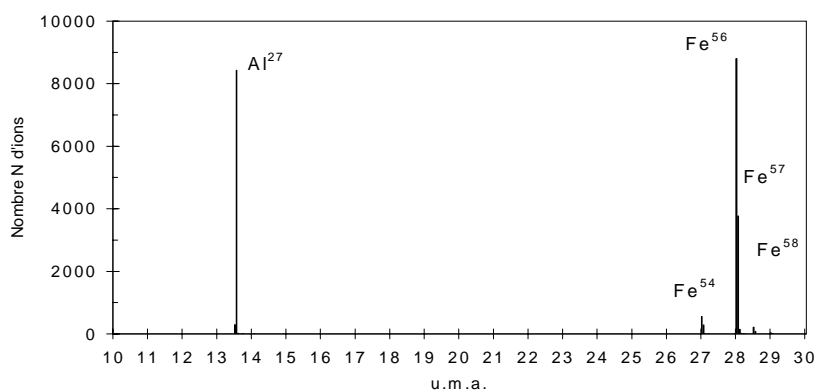


Figure 12 : Spectre de masse relatif à l'analyse d'un alliage FeAl en sonde atomique classique (thèse de E. Cadel¹⁸)

L'abscisse donne le rapport masse atomique sur charge $\frac{M}{n}$ en unité de masse atomique (u.m.a.) pour les différents ions évaporés. L'interprétation de ces spectres est la première source d'erreur dans la mesure des compositions chimiques locales dans un volume d'analyse. Sur un spectre de masse résultant d'une analyse en sonde atomique, la hauteur de chacun des pics est relative à l'abondance naturelle de chacun des isotopes. Ainsi sur la figure 12, le pic à $\frac{M}{n} = 27$ est essentiellement attribué au Fe_{54}^{2+} et non à l' Al^+ . La résolution en masse à mi-hauteur $\frac{M}{\Delta M}$ est proche de 3000^{20,21}.

La composition chimique des différentes régions traversées par le volume d'analyse est simplement calculée en comptant les ions de chaque espèce chimique. L'utilisation de la sonde atomique classique se limitera, dans cette étude, aux calculs de composition chimique des phases présentes dans les différents matériaux étudiés.

VIII.3. La sonde atomique tomographique

Comme la sonde atomique classique, la sonde atomique tomographique utilise la spectrométrie de masse à temps de vol pour identifier chimiquement chaque ion collecté. Mais le remplacement du détecteur sensible à une particule par un multidétecteur permet la localisation spatiale et simultanée de plusieurs impacts d'ions sur sa surface²².

Le principe général de cette nouvelle génération de sonde, mis au point par le Groupe de Physique des Matériaux de l'Université de Rouen, est schématisé en figure 13²³. Une série de galettes de microcanaux et une multianode (damier de 10x10 anodes) constituent le multidétecteur de cette sonde. Chaque ion provenant de l'échantillon est à l'origine d'une gerbe d'électrons, produite par un multiplicateur d'électrons (galettes de microcanaux). Cette gerbe irradie la multianode. A partir de la mesure des charges électroniques recueillies sur chacune des anodes, le barycentre des

charges est calculé. Ce barycentre identifie la position d'un atome évaporé, initialement positionné sur une couche atomique de la pointe.

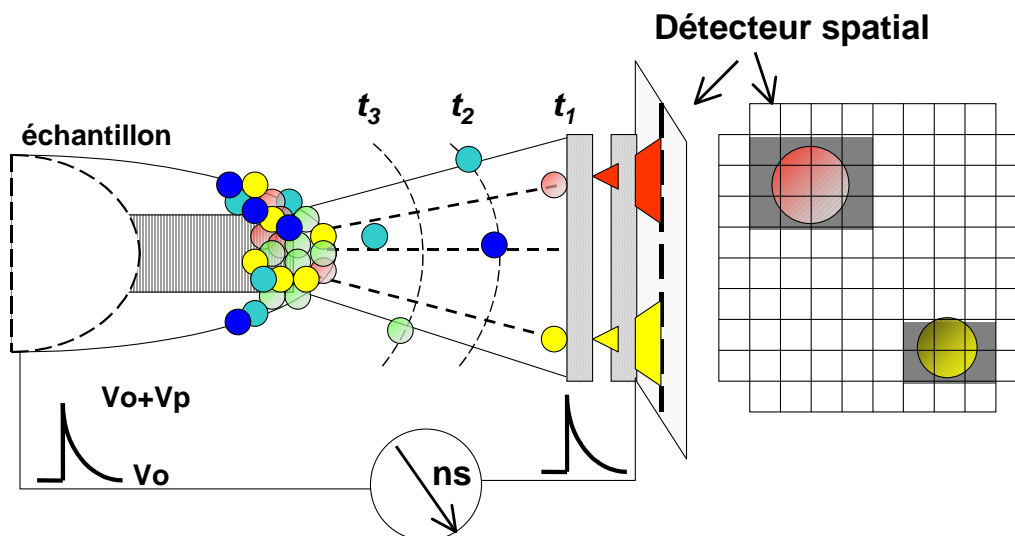


Figure 13 : Principe général de la sonde atomique tomographique

Successivement, l'échantillon est évaporé couche atomique par couche atomique. La région analysée est reconstruite et visualisée dans une station graphique sous la forme d'un volume (tridimensionnel) typiquement²⁴ de $15 \times 15 \times 100 \text{ nm}^3$.

Les limitations intrinsèques à la sonde atomique semblent dues principalement à la durée de l'impulsion HF, de l'ordre de la nanoseconde. La solution idéale de ce problème est de réduire la durée de cette impulsion de plusieurs ordres de grandeur pour réduire les déficits en énergie et les incertitudes sur l'instant de départ de l'ion. Au cours des années 90, Tsong²⁵ ou Miller²⁶ avaient émis l'idée que les impulsions de champs ultracourtes pourraient être créées en utilisant le champ électrique intrinsèque à l'onde électromagnétique d'impulsions laser subpicoseconde en sonde atomique.

VIII.4. La sonde atomique tomographique assistée par laser

Afin d'améliorer fortement la résolution en masse en réduisant les déficits en énergie, et d'ouvrir la sonde atomique aux matériaux pas ou peu conducteurs, Kellogg et Tsong²⁷, puis Tsong et al²⁸ ont proposé le remplacement des impulsions HT par des impulsions laser nano ou subnanoseconde. Des sondes atomiques à laser pulsé ont été conçues, notamment à Tokyo (Japon), à l'université d'Oxford (Royaume-Uni) et à Northwestern (Etats-Unis). Le Groupe de Physique des Matériaux à Rouen a développé quant à lui la nouvelle génération de sonde atomique assistée par un laser pulsé, permettant entre autres l'analyse des matériaux semiconducteurs²⁹.

Le laser est une onde électromagnétique, dont le champ électrique intrinsèque est assez intense pour provoquer l'ionisation d'atomes uniques. Dans le cas d'impulsions laser femtosecondes, un

champ de 10^{-9} Vm^{-1} peut facilement être généré sans pour autant focaliser fortement le faisceau. Il agit sur la surface de l'échantillon pour provoquer l'évaporation par effet de champ.

Le système laser qu'utilise le GPM, est un s-Pulse (Amplitude System) laser Ytterbium amplifié, dont les impulsions sont plus larges, 350 fs , est à une longueur d'onde de 1030 nm . Le laser est situé à côté de la sonde atomique sur une table prévue spécifiquement pour limiter les vibrations. Son faisceau est redirigé vers un hublot inséré dans l'enceinte à ultravide à l'aide de miroirs diélectriques ou métalliques traités spécifiquement pour la longueur d'onde employée. Le hublot, de l'ordre de quelques millimètres, transmet plus de 90 % de la lumière entre 500 et 1100 nm (à la sortie du laser, le faisceau est linéairement polarisé).

Les résultats de sonde atomique tomographique assistée par un laser sur les siliciures, que nous allons présenter dans le prochain chapitre ont été réalisés au GPM en collaboration avec E. Cadel et D. Blavette.

VIII.5. Préparation des échantillons pour SAT

Pour la sonde atomique, il faut tailler l'échantillon sous la forme d'une pointe de faible rayon de courbure R ($R = 20$ à 50 nm), qui permet d'atteindre des valeurs de champ électrique très élevées. Des plots de silicium (figure 14) de taille cylindrique ($5 \mu\text{m}$ de diamètres $100 \mu\text{m}$ de hauteur) obtenus par voie chimique (procédé Bosch), ont été préparés par gravure dans un laboratoire aux Etats-Unis (L. Thomson).

Puis nous avons déposé une couche de $\text{Ni}(5\%\text{Pt})$ avec une épaisseur de l'ordre de 80 nm par co-dépôt en utilisant la pulvérisation cathodique à partir de deux cibles Ni et Pt .

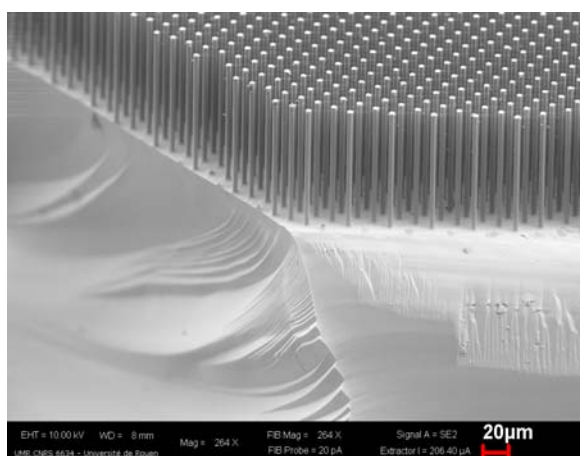


Figure 14 : Image des plots du substrat de silicium

Le plot est ensuite protégé avec une couche de chrome permettant aussi d'avoir un matériau de bonne conductivité en surface. Enfin, la préparation des pointes se fait à l'aide d'un FIB, en utilisant quatre masques ayant une forme de disques, de tailles différentes, placés entre le faisceau de gallium

et les plôts (figure 15). Cces masques sont utilisés dans un ordre décroissant afin de former une pointe très fine de l'apex. La figure 15 montre une shématisation de la technique de préparation par FIB (la partie haute du schéma) avec en partie basse, une visualisation par MEB des quatre étapes de préparation.

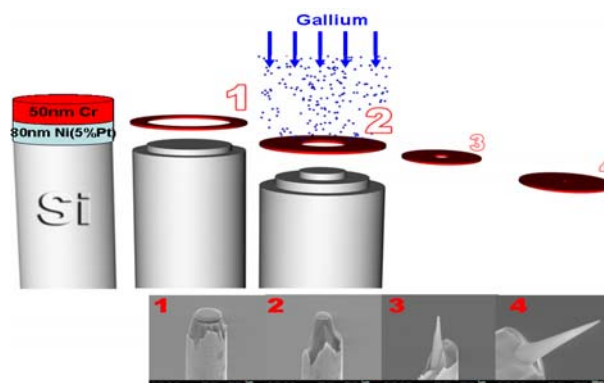


Figure 15 : Les étapes d'usinage par FIB de la pointe à analyser par SAT.

La pointe est placée, après fabrication, dans une enceinte sous ultra vide et refroidie à une température de 20 à 70 K. L'application sur la pointe d'un potentiel V positif de 2 à 15 kV, crée à sa surface un champ électrique E défini par l'équation suivante : $E = \frac{V}{\beta R}$

où β (compris entre 5 et 8) est un facteur de forme lié à l'échantillon. Avant l'analyse de la pointe en sonde atomique, la surface de la pointe est préalablement visualisée en utilisant la microscopie ionique.

Référence :

- ¹ Joint Comitee on powder diffraction standard. Swarthmore.
- ² Jean Protas "Diffusion des rayonnements" Dunod, Paris, 1999
- ³ A. Guinier "Théorie et technique de la radiocristallographie" Dunod (Paris) 1964
- ⁴ B.L. Henke, P. Lee, T.J. Tanaka, R.L. Shimabukuru, B.K. Fujikawa, Atomic Data and Nuclear Data Tables, **27**, n°1 (1982)
- ⁵ G. Bruhat, Cours d'optique, Masson et Cie, Paris (1954)
- ⁶ H.Kiessig, Ann. Physik, **10** (1931) 769
- ⁷ E. Emeric, thèse sur « Etude des réactions à l'état solide dans les multicouches Al/Co : application à la formation des films minces quasicristallins » Université des sciences d'Aix-Marseille III, 1998.
- ⁸ L. R. Doolittle, Nucl. Inst. Meth. B **9** (1985) 334.
- ⁹ K. Wittmaak, R. Behrisch, Technical Applications, Berlin, Springer-Verlag, (1999) 161-256.

- ¹⁰ N. PAOUR, thèse sur « Etude de la diffusion intervenant dans la résolution en profondeur en analyse SIMS : Application à L'AlGaAs » Grenoble 1997.
- ¹¹ P. Holliger, F. Laugier, J. C. Dupuy, *Surf. Inter. Anal.* **34** (2002) 472.
- ¹² B. Mohadjeri, thèse sur « Ion beam modification and characterisation of metal-silicon structures », Stockholm, 1995.
- ¹³ S. Sarkar, P. Chakraborty, *Nucl. Instr. and Meth. B* **212** (2003) 364.
- ¹⁴ S. Sarkar, P. Chakraborty, H. Gnaser, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 195427.
- ¹⁵ Y. Gao, H. Y. Marie, F. Saldi, H. N. Migeon, in : A. Benninghven, Y. Nihei, R. Shimizu, H. W. Werner (Eds), *Secondary Ions Mass Spectrometry IX*, John Wiley, Chichester, (1994) 406.
- ¹⁶ W. Bieck, H. Gnaser, H. N. Migeon, in: A. Benninghven, P. Bertrand, H. W. Werner (Eds), *Secondary Ions Mass Spectrometry XII*, Elsevier, Amsterdam, (2000)119.
- ¹⁷ B. Gault, F. Vurpillot, M. Gilbert, A. Vella, A. Menand, D. Blavette and B. Deconihout, *Review of Scientific Instruments* **77**, 043705 (2006).
- ¹⁸ E. Cadel, Thèse de doctorat « Etude par TEM et Tomographie atomique de la ségrégation des impuretés aux lignes et parois de défauts dans FeAl et les superalliages à base de nickel» Université de Rouen (2000).
- ¹⁹ E. W. Muller, J. A. Panitz, S. B. McLane, *Rev. Sci. Instr.*, **39** (1968) 83.
- ²⁰ B. Deconihout, A. Menand, M. Bouet, J. M. Sarrau, *Surf. Sci.*, **266** (1992) 523.
- ²¹ D. Blavette, B. Deconihout, S. Chambrelaud, A. Bostel, *Ultramicroscopy*, **70** (1998) 115.
- ²² A. Bostel, D. Blavette, A. Menand, J. M. Sarrau, *Coll. Phys.*, **C8**, Tome **50** (1989) 501.
- ²³ D. Blavette, A. Bostel, J. M. Sarrau, B. Deconihout, A. Menand, *Nature*, **363** (1993) 432.
- ²⁴ P. Bas, *Appl. Surf. Sci.*, **87/88** (1995) 298.
- ²⁵ T. T. Tsong, “Atom probe field ion microscopy. Field emission, and surfaces and interfaces at atomic resolution”. Cambridge University Press, (1990).
- ²⁶ M. K. Miller, A. Cerezo, M. G. Hetherington et G. D. W. Smith, Oxford Science Publication – Clarendon Press, 1996.
- ²⁷ G. L. Kellogg et T. T. Tsong, *J. Appl. Phys.*, **51(2)** (1980) 1184.
- ²⁸ T. T. Tsong, S. B. McLane, T. Kinkus, *Rev. Sci. Instr.*, **53(9)** (1982) 1442.
- ²⁹ B. Gault, Thèse de doctorat « Physique de l'évaporation par effet de champ assistée par impulsions laser ultracourtes- Application à la sonde atomique » Université de Rouen (2006).

Chapitre III : Résultats

I. Réaction d'un film mince métallique pur avec un substrat de Si(100)

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats sur la formation des siliciures de nickel en films minces, notamment la séquence des phases qui se forment et leurs cinétiques. Pour cela, nous avons utilisé la diffraction des rayons X *in situ* et la calorimétrie différentielle à balayage lors des recuits isothermes ou des rampes de température. Seuls les substrats de silicium orientés (100) ont été utilisés dans le cadre de cette étude. Notre but étant de regarder le système ternaire Ni-Pt-Si, nous avons d'abord regardé la formation des siliciures en films mince dans les systèmes binaires.

A. Les siliciures de nickel : Ni/Si(100)

Nous avons préparé des échantillons Ni/Si(100) avec différentes épaisseurs, tout en restant à l'échelle nanométrique, dans le but de comprendre l'effet de l'épaisseur sur la formation des siliciures de nickel.

A.1 Caractérisation après dépôt

Nous avons travaillé avec des échantillons « pleine plaque » : c'est-à-dire que le film de nickel est directement déposé par pulvérisation cathodique sur la plaque de silicium (100) sur laquelle aucun dispositif n'a été réalisé.

Tout d'abord, nous avons caractérisé un échantillon juste après le dépôt de la couche de nickel (de 30 nm d'épaisseur) par MET, METHR, RRX et DRX afin de connaître l'état initial du système. Les figures 1, 2 et 3 montrent les quatre types de caractérisation réalisés sur l'échantillon après dépôt du film de nickel. La coupe transversale de MET sur la figure 1 montre que le film de nickel est polycristallin avec la présence d'un mélange de Ni et de Si à l'interface Ni/Si. L'image de METHR de cette même coupe transversale (figure 2) nous permet d'observer les plans atomiques du substrat de silicium ainsi que l'existence d'une couche de 3 nm d'épaisseur à l'interface Ni/Si (100) avec une microstructure nanocristalline. Le spectre de réflectivité des rayons X (figure 3 (a)) confirme la présence de deux couches indiquée par deux modulations, la petite modulation correspondant à l'épaisseur du film de nickel et la grande modulation correspondant à la fine couche présente à l'interface.

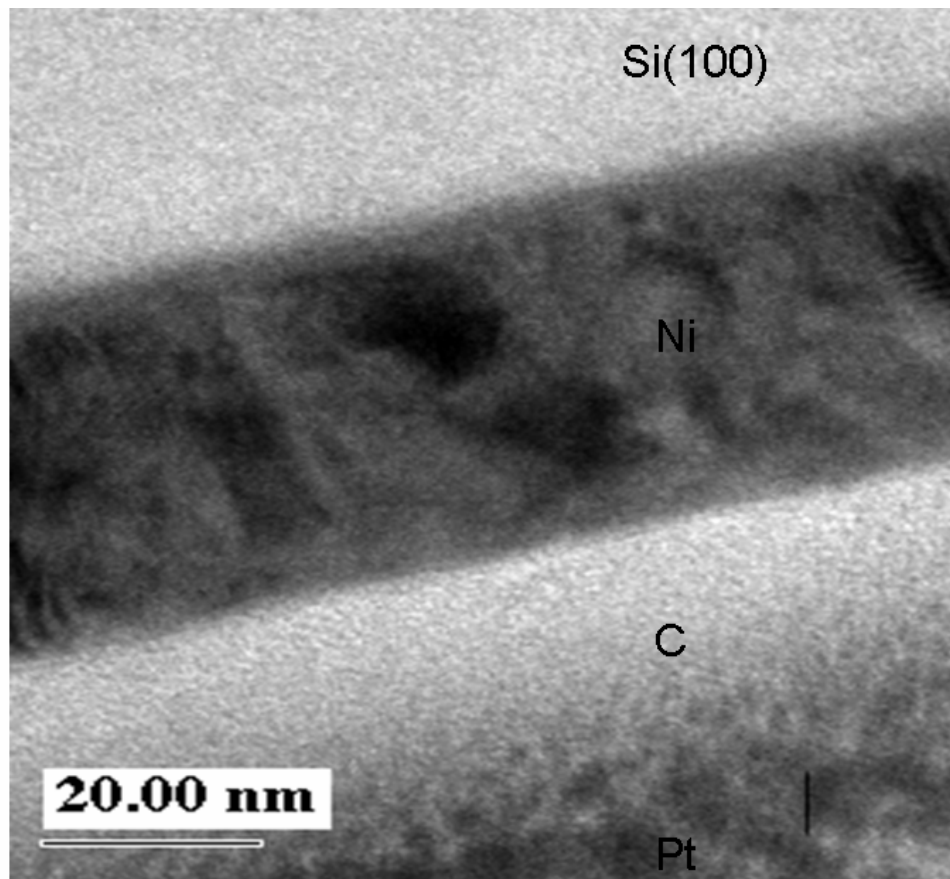


Figure 1: Caractérisation d'un échantillon de 30 nm de Ni/Si(100) après dépôt : coupe transversale par MET.

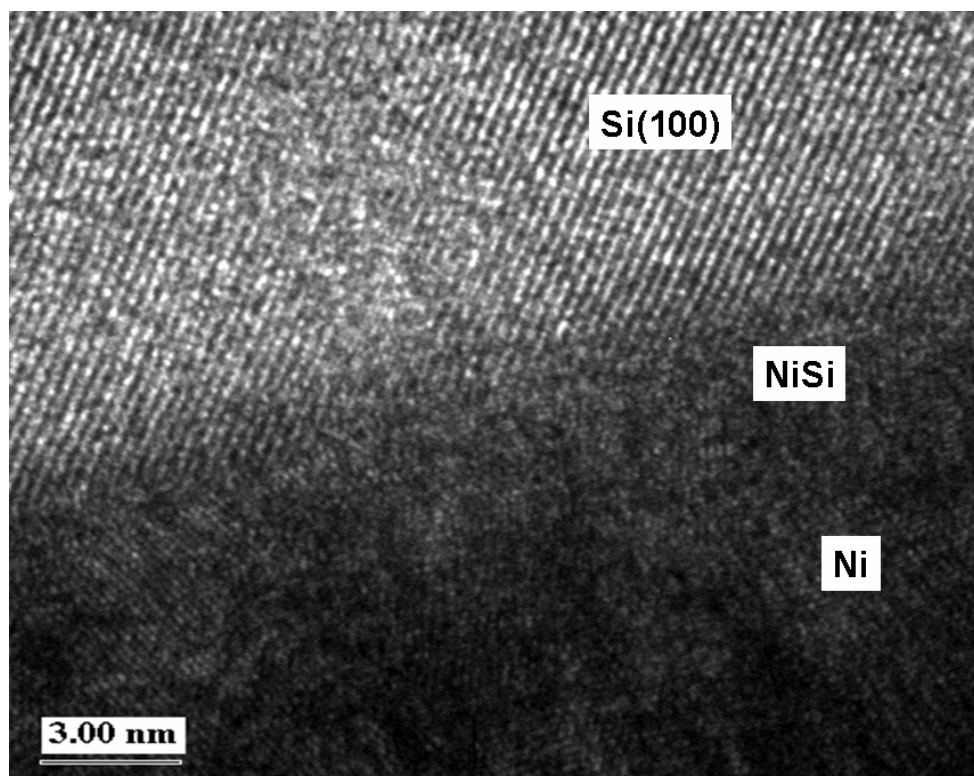


Figure 2 : Caractérisation d'un échantillon 30 nm Ni/Si(100) après dépôt : coupe transversale de l'interface Ni/Si par METHR.

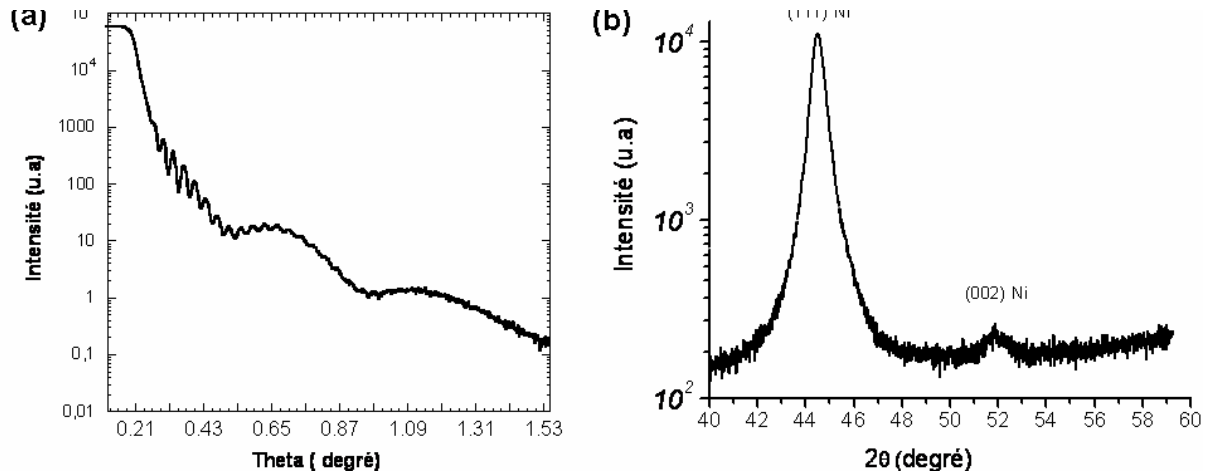


Figure 3 : Caractérisation d'un échantillon de 30 nm de Ni/Si(100) après dépôt : (a) spectre de RRX ($\lambda=0.73$ Å - ESRF) et (b) diagramme de DRX ($\lambda=1.54$ Å).

A partir de la figure 3 (b), nous observons la présence de deux pics de DRX qui correspondent à deux orientations du Ni. La forte intensité du pic (111) montre que le Ni est texturé suivant cette orientation. Nous n'observons pas de pic de diffraction correspondant à la présence d'une autre phase. Cela est sans doute lié à la limite de détection de la DRX pour de faibles épaisseurs ($\sim 2-3$ nm) et à la nanocristallinité de la phase présente à l'interface. Dans le cas du silicium amorphe, la phase NiSi amorphe se forme à l'interface lors de la préparation des multicouche Ni/Si à la température ambiante¹.

A.2 Caractérisation par diffraction des rayons X *in situ*

Des mesures de DRX *in situ* ont été réalisées dans le but d'examiner la séquence des phases présentes au cours de différents recuits de film de nickel sur silicium (100). Une partie de ces expériences, en isotherme est reportée sur la figure 4. Nous avons représenté ces diagrammes de DRX en vue planaire. L'axe des abscisses porte l'angle de diffraction 2θ , l'axe des ordonnées représente le temps. L'intensité est représentée en courbes de niveau de couleur.

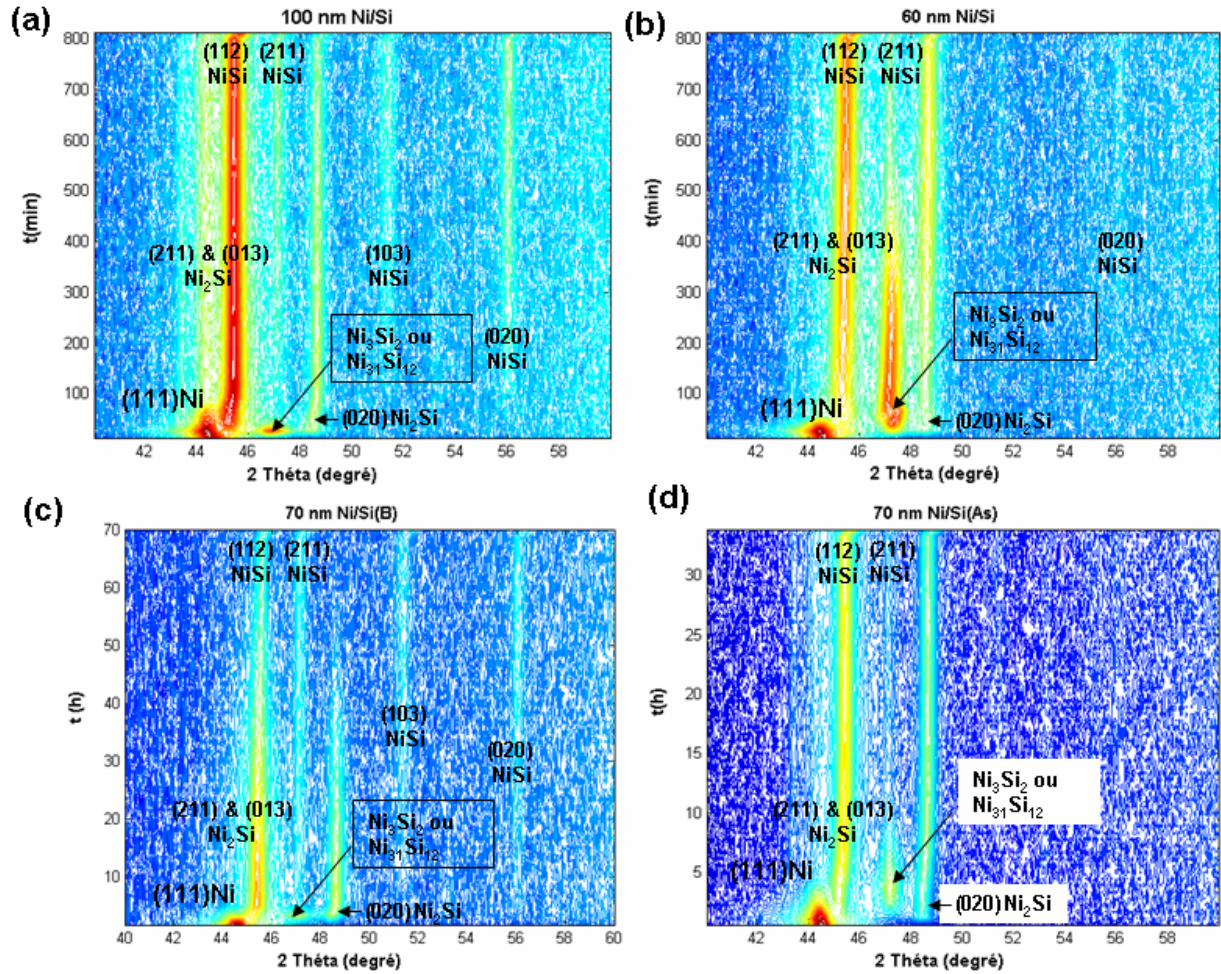


Figure 4 : DRX *in situ* sur Ni/Si lors des recuits isothermes avec $\lambda=1.54 \text{ \AA}$: (a) 100 nm de Ni/Si(100) lors d'un recuit à 230°C, (b) 60 nm de Ni/Si(100) lors d'un recuit à 200°C, (c) 70 nm de Ni/Si(100) dopé en bore lors d'un recuit à 200°C et (d) 70 nm de Ni/Si(100) dopé en arsenic lors d'un recuit à 200°C.

Nous nous sommes consacrés à l'étude de la formation des siliciures à basse température (entre 200 et 230°C). Nous observons principalement la formation de trois phases, Ni_2Si , NiSi et une phase transitoire caractérisée par un seul pic de diffraction dans ce domaine angulaire pouvant correspondre soit à Ni_3Si_2 , soit à $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$.

Un recuit isochrone (rampe de 180 K/min) a aussi été réalisé sur la ligne de synchrotron du « Brookhaven National Laboratory » aux Etats-Unis en collaboration avec Christian Lavoie ($\lambda = 1.77 \text{ \AA}$) sur 50 nm de Ni/Si(100) (figure 5). De même qu'avec les recuits isothermes, nous observons la formation de trois phases : Ni_2Si , une phase transitoire (Ni_3Si_2 ou $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$) et NiSi .

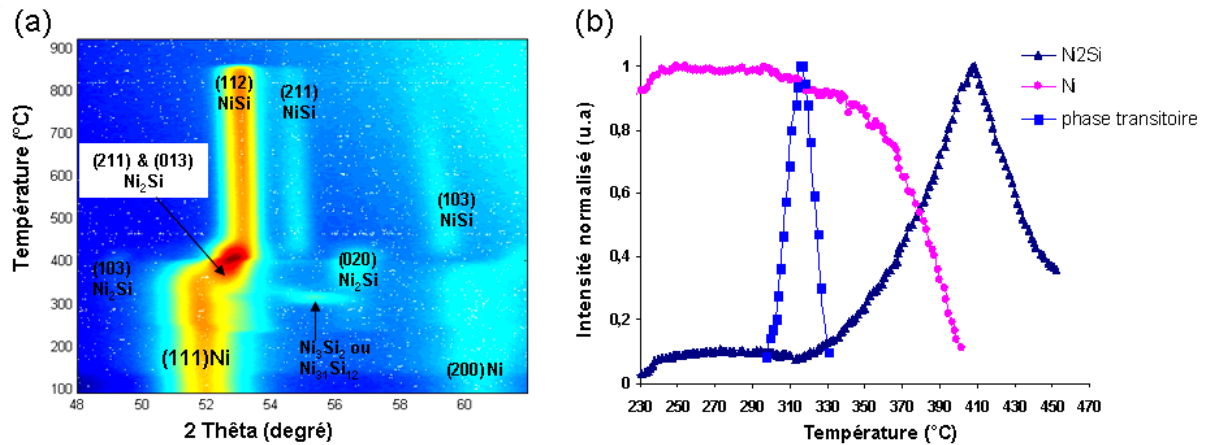


Figure 5 : DRX *in situ* en incidence fixe associée à un détecteur linéaire fixe ($\lambda=1.785 \text{ \AA}$) pour une gamme angulaire en 2θ comprise entre 48 et 62° lors d'un recuit isochrone (180K/min) entre 100 et 920°C réalisé sur 50 nm de $\text{Ni/Si}(100)$. (a) Vue planaire des diagrammes de diffraction (b) Représentation des intensités normalisées des pics de diffraction correspondant à chaque phase.

Notons que les intensités relatives de chacune des phases sont différentes des intensités attendues. En effet, ces mesures réalisées en géométrie Bragg-Brentano, sont sensibles à l'effet de la texture. Toutefois, on peut considérer en première approximation que l'intensité de chacun des pics de diffraction d'une phase au cours du recuit est proportionnelle au volume de la phase. Le suivi de l'intensité normalisée de chaque pic (I/I_{max}) permet alors de déterminer simplement la séquence de formation des phases (figure 5(b)). La figure 5 (b) montre qu'à partir de 230°C , Ni_2Si commence à se former puis reste sans évolution jusqu'à 300°C . A ce stade la phase transitoire se forme et se consomme rapidement, ensuite la phase Ni_2Si continue à croître jusqu'à 410°C . Enfin, NiSi se forme en consommant la phase Ni_2Si .

A.3 Mesures par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La cinétique de formation des siliciures de nickel a été largement étudiée dans la littérature principalement par RBS et DRX *in situ* (voir Chapitre I). La DSC est une technique originale de mesure des cinétiques de réaction en films mince², mais limitée en général à des échantillons autosupportés et souvent des multicouches. Cela permet de dégager les phénomènes qui engendrent la formation des phases en films minces.

Jusqu'à très récemment³, aucune mesure de DSC n'avait été réalisée lors de la réaction d'un film mince avec un substrat monocristallin car le signal lié au substrat masquait le signal lié aux réactions. Nous avons déposé une même épaisseur de film de nickel sur chacune des faces d'un substrat de silicium de $100 \mu\text{m}$ d'épaisseur. En réduisant l'épaisseur du substrat à $100 \mu\text{m}$, nous avons cherché à minimiser le dégagement de chaleur lié au substrat.

La figure 6 (a) montre le signal brut de DSC lors d'un recuit à 25 K/min de 60 nm de $\text{Ni/Si}(100)$ ainsi que la ligne de base ajustée au signal. La figure 6 (b) représente le signal

obtenu par soustraction de la ligne de base au signal brut. Le meilleur ajustement de la ligne de base est obtenu avec un polynôme d'ordre 3. Dans la suite chaque thermogramme sera traité de cette façon. La réaction entre le nickel et le silicium monocristallin montre quatre effets thermiques entre 200 et 500°C. Les échanges de chaleur caractéristiques de ce système sont exothermiques comme le montre le signe négatif de l'axe des ordonnées.

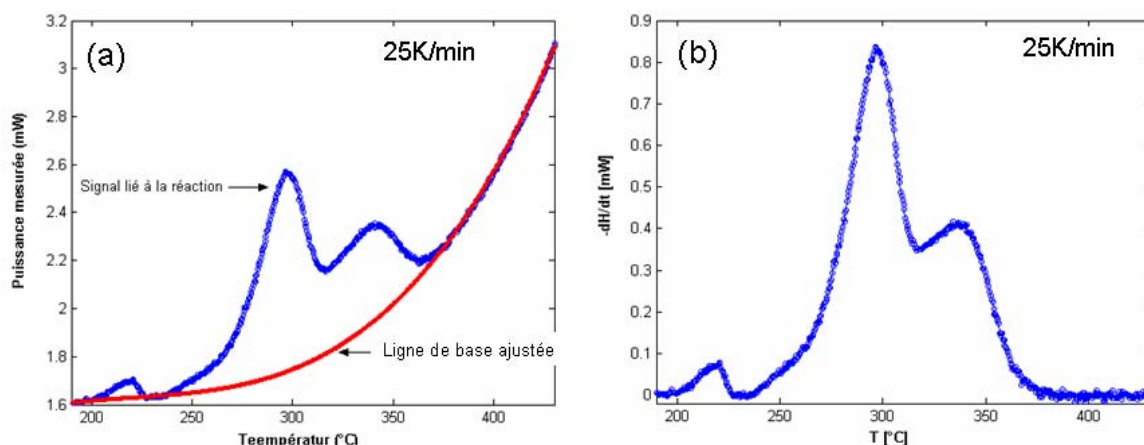


Figure 6 : (a) Thermogramme brut de DSC lors d'un recuit à 25 K/min de 60 nm de Ni/Si(100) avec la ligne de base ajustée par un polynôme d'ordre 3. (b) Signal de DSC traité en soustrayant la ligne de base au signal brut de (a).

Nous nous sommes assurés de la reproductibilité de tous les résultats en répétant les expériences plusieurs fois. L'identification des pics que l'on observe sur le signal de DSC traité est difficile car plusieurs phases peuvent se former simultanément. Observé vers 220°C, le premier pic de DSC peut correspondre à la croissance des grains de nickel. En effet, des études antérieures réalisées par DSC ont indiqué que ce pic proviendrait de la recristallisation du nickel⁴. De même, il a été observé l'apparition de ce pic par DSC⁵ lors de la réaction entre un film mince de nickel avec le silicium amorphe. Pour valider cette hypothèse, nous avons déposé 60 nm de nickel sur un substrat de silicium oxydé, la couche d'oxyde ayant pour objectif d'empêcher toute réaction entre le nickel et le silicium. Au cours des expériences de DSC avec différentes rampes sur cet échantillon, aucun pic n'a été observé. Donc, le premier pic de DSC ne peut pas être dû seulement à la croissance de grains de nickel mais d'autres phénomènes doivent y contribuer aussi, comme par exemple la première étape de germination de la première phase qui se forme.

Pour identifier les phénomènes qui engendrent les deux pics centraux de DSC, nous avons recommencé les expériences de DSC en arrêtant le recuit à différentes températures intermédiaires et en réalisant systématiquement les mesures de DRX correspondantes. La figure 7 (a) représente le signal de DSC en fonction de la température et les traits pleins

verticaux représentent les arrêts en température. Les diagrammes de DRX ainsi obtenus, avec l'indexation sont reportés des pics de diffraction sur la figure 7(b).

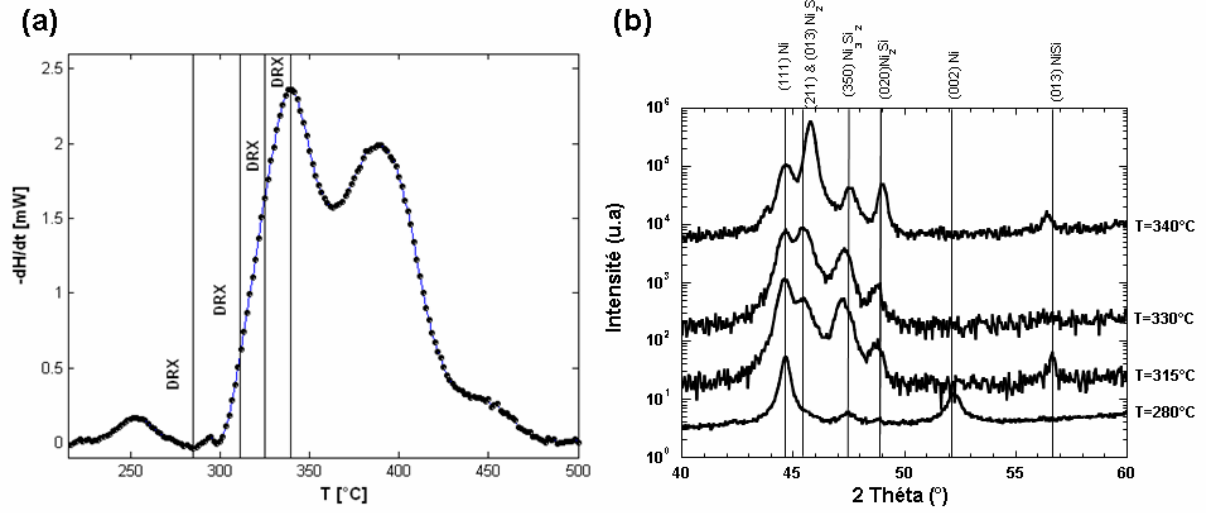


Figure 7 : (a) Thermogramme de DSC lors d'un recuit à 100 K/min de 60 nm de Ni/Si(100) et (b) DRX sur le même échantillon à différentes étapes du recuit. Ces étapes correspondent aux températures marquées sur la partie (a) par les traits pleins verticaux.

Le deuxième pic et le troisième pic de DSC correspondent à la fois à la formation des phases Ni_2Si et Ni_3Si_2 (ou $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$). En effet, nous n'avons qu'un seul pic de DRX (à 47.15°) qui peut correspondre soit à Ni_3Si_2 ou $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$. D'autre part, nous avons réalisé un spectre de DRX avec une gamme angulaire très grande, tous les pics de diffraction correspondent à la fois à la phase Ni_3Si_2 et $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$. Il est donc très difficile d'attribuer chaque pic à la formation d'une phase donnée. Après les arrêts en DSC à 315 et 330°C, les échantillons ont été caractérisés par MET. Sur les images de MET, nous observons une seule couche, bien que la DRX montre la présence de trois phases.

Dans le but de mesurer les constantes cinétiques d'un phénomène par des mesures isochrones suivies de l'analyse de Kissinger¹, il faut réaliser au moins trois rampes différentes. La figure 8 montre les thermogrammes de DSC réalisés sur le système Ni/Si(100) lors des recuits isochrones à 25, 50, 75 et 100 K/min, l'épaisseur du film de nickel étant de 60 nm.

L'axe des ordonnées correspond à $\text{Log}\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)$ et l'axe des abscisses représente l'inverse de la

température du maximum de chaque pic de DSC soit $\frac{1}{T_p}$, avec $\beta = \frac{dT}{dt}$ la vitesse de chauffage (ou rampe).

¹ Voir annexe 2 : analyse de Kissinger

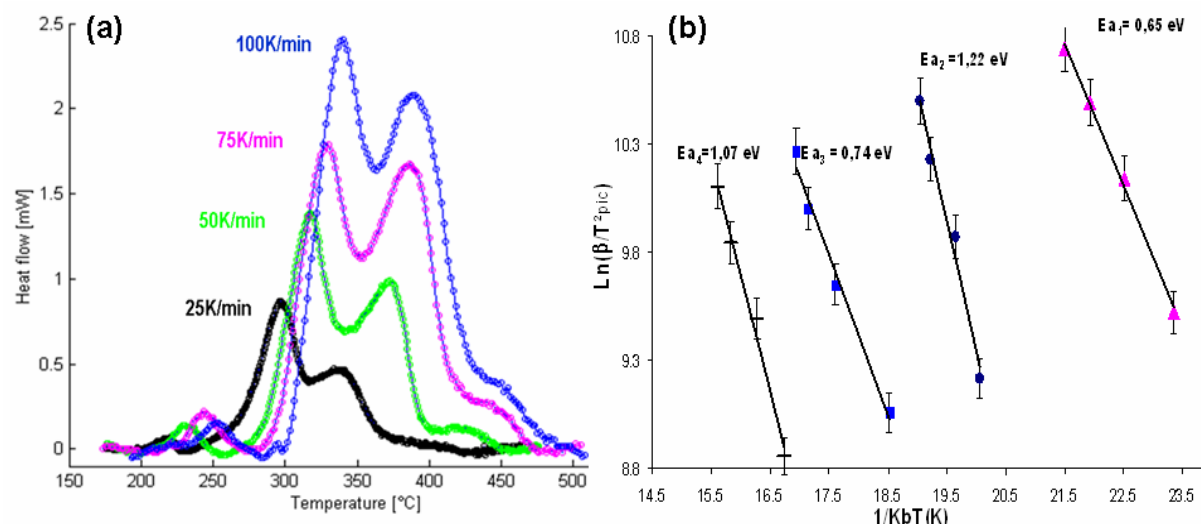


Figure 8 : (a) Thermogrammes de DSC obtenus par recuit à 25, 50, 75 et 100 K/min lors de la réaction d'un film de 60 nm de Ni/Si(100) et (b) Représentation de Kissinger (analyse permettant de déterminer l'énergie d'activation à partir des températures des pics pour chaque rampe pour les différents pics de DSC).

Quelle que soit la rampe de recuit, nous observons l'apparition séquentielle de 4 pics de DSC. Cela montre que les mêmes phénomènes sont toujours présents quelle que soit la rampe. Chaque pic correspond soit à la formation d'une nouvelle phase, soit à la croissance de deux phases simultanément. Or, les résultats de DRX montrent qu'il n'y a que trois phases qui se forment lors de la réaction d'un film mince de nickel avec un substrat de Si(100) à ces températures : Ni_2Si , Ni_3Si_2 (ou $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$) et NiSi . Enfin, d'après les mesures de DRX juste après l'analyse par DSC, le dernier pic de DSC correspondrait à la formation de la phase NiSi .

Dans l'objectif de regarder l'effet de l'épaisseur sur la formation des phases lors des recuits isochrones, nous avons réalisé des expériences de DSC sur deux échantillons avec deux épaisseurs différentes du film de nickel.

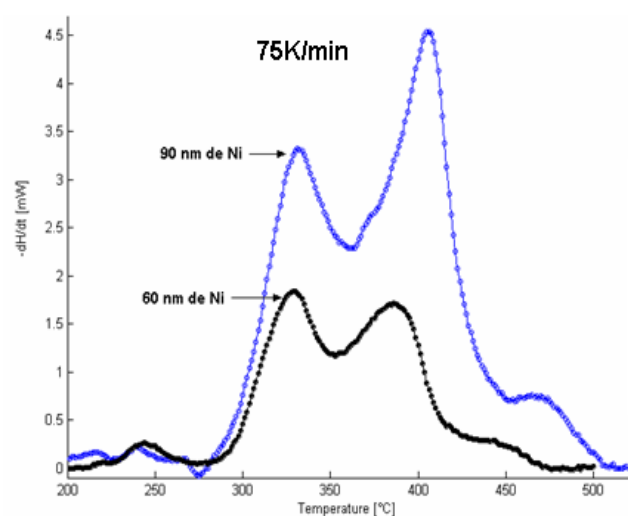


Figure 9 : Thermogrammes de DSC obtenus par recuit à 75 K/min lors de la réaction d'un film de 60 nm et de 90 nm de Ni avec un substrat de silicium (100) de 100 μm d'épaisseur.

La figure 9 montre la superposition de deux thermogrammes obtenus par DSC lors de la réaction entre un film de Ni et Si(100) au cours d'un recuit isochrone à 75 K/min pour 60 et 90

nm de nickel. Nous observons l'apparition de quatre pics principaux de DSC pour les deux épaisseurs de nickel. Les deux premiers pics de DSC ne changent quasiment pas de position en température quelle que soit l'épaisseur alors que pour les deux derniers pics, la température de formation change avec l'épaisseur du film. Or pour la croissance normale d'une phase, la température de formation de cette phase change avec l'épaisseur du film de nickel tandis que la germination d'une phase ne dépend pas de l'épaisseur du film déposé. Nous pouvons donc supposer que les deux premiers pics de DSC sont dus à la germination et à la croissance latérale d'une ou deux phases.

A.4 Mesures de réflectivité des rayons X *in situ* à l'ESRF

Pour une croissance couche par couche, la variation d'épaisseur de chaque phase en fonction du temps de recuit traduit la cinétique de formation des phases. Si l'échantillon contient 2 à 3 phases avec des interfaces bien définies, la réflectivité des rayons X est une technique qui permet de mesurer l'épaisseur de chaque phase. Cependant lorsque la rugosité des interfaces augmente, l'intensité des modulations des spectres de RRX baisse et aucune information sur l'évolution des phases n'est plus accessible.

Nous avons réalisé des expériences de RRX *in situ* sur le système Ni/Si à l'ESRF pour dégager la cinétique de formation des siliciures de nickel. Nous avons réalisé des recuits isothermes et des rampes en température avec une longueur d'onde de 0.84 Å. Nous présentons deux exemples qui illustrent deux mesures de RRX *in situ* sur le système Ni/Si(100) (a) lors d'un recuit isochrone à 10 K/min entre 100° et 400°C et (b) lors d'un recuit isotherme à 220°C

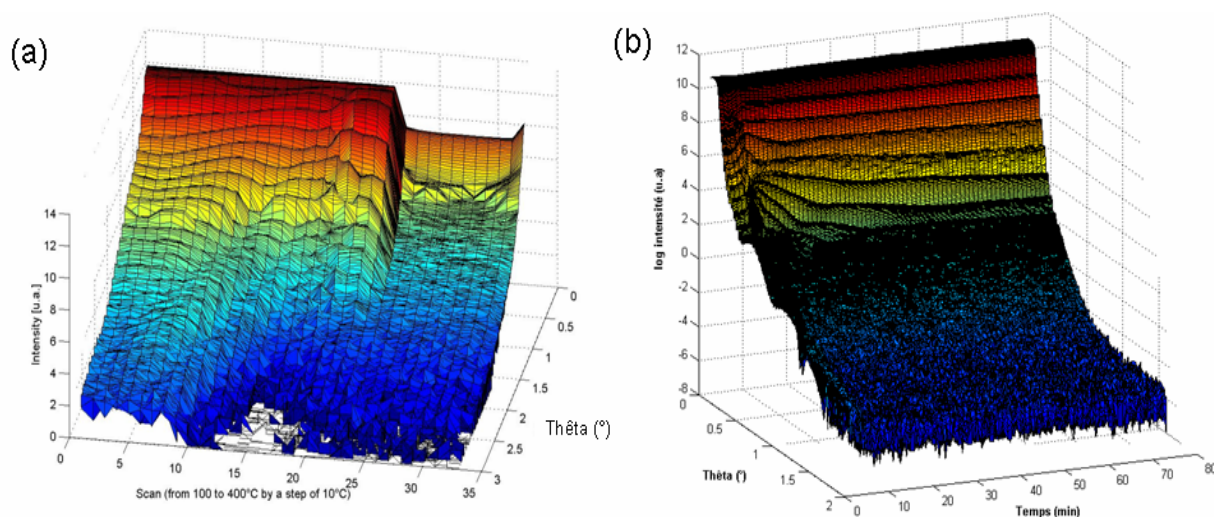


Figure 10 : Représentation en 3D des spectres de RRX *in situ* sur 50 nm de Ni/Si(100) (a) lors d'un recuit isochrone à 10K/min et (b) lors d'un recuit isotherme à 210°C ($\lambda = 0.84$ Å).

La figure 10 montre le logarithme de l'intensité en fonction de l'angle et du nombre de spectre (représente le temps de recuit). Nous voyons une évolution des oscillations en fonction

du temps de recuit. La convolution de ces oscillations représente l'épaisseur des couches en croissance ou en consommation sur le silicium. Nous voyons clairement la disparition des modulations très rapidement au cours du recuit. On remarque que cette disparition a lieu vers $320 \pm 10^\circ\text{C}$ ce qui correspond à peu près à la température du 2^{ème} pic de DSC. Ceci traduit une augmentation de la rugosité brusque à cette température. Par contre les oscillations de RRX sont présentes pour le recuit à 210°C . Nous avons vu précédemment que la germination doit jouer un rôle dans la formation des siliciures lors de la réaction à l'état solide entre un film de nickel et un substrat de silicium monocristallin. La germination d'une phase suivie par la croissance latérale des germes se traduit par des interfaces non abruptes, donc il est possible que ce phénomène soit responsable des résultats obtenus par RRX. La formation des phases transitoires complique aussi l'interprétation des modulations.

Résumé

Nous avons caractérisé l'état initial du système, c'est-à-dire après dépôt du nickel sur un substrat de silicium monocristallin, pour lequel une couche homogène d'épaisseur 3 nm peut être la phase NiSi nanocristalline.

Nous avons utilisé plusieurs techniques expérimentales pour mieux comprendre les mécanismes fondamentaux de la réaction entre un film de nickel et un substrat de silicium. Nous avons caractérisé notamment la formation des siliciures de nickel par DSC. Ces mesures donnent des thermogrammes exploitables pour la première fois. La combinaison de ces techniques a montré la complexité de la réaction à l'état solide entre un film de nickel et un substrat de silicium.

Nous avons observé la formation d'une phase transitoire systématiquement pour différentes épaisseurs de nickel. Le phénomène de germination est sans doute présent lors de la formation de certaines phases et notamment la phase Ni_3Si_2 . Vu la complexité du système, nous n'avons pas pu dégager les constantes cinétiques de formation de chaque phase.

B. Les siliciures de palladium : Pd/Si(100)

La réaction à l'état solide entre un film mince de palladium avec un substrat de Si (100) conduit à la formation du seul composé Pd_2Si . Il est donc plus simple à étudier et va nous permettre de valider la technique de mesure par DSC.

B.1 Caractérisation après dépôt

Nous avons examiné la cristallinité de la couche de palladium et son épaisseur après dépôt. La figure 11(a) montre un diagramme de diffraction des rayons X juste après dépôt. Nous

observons la présence des deux pics de diffraction qui correspondent aux deux orientations cristallines du Pd et un pic de faible intensité qui ne correspond à aucune autre orientation du Pd.

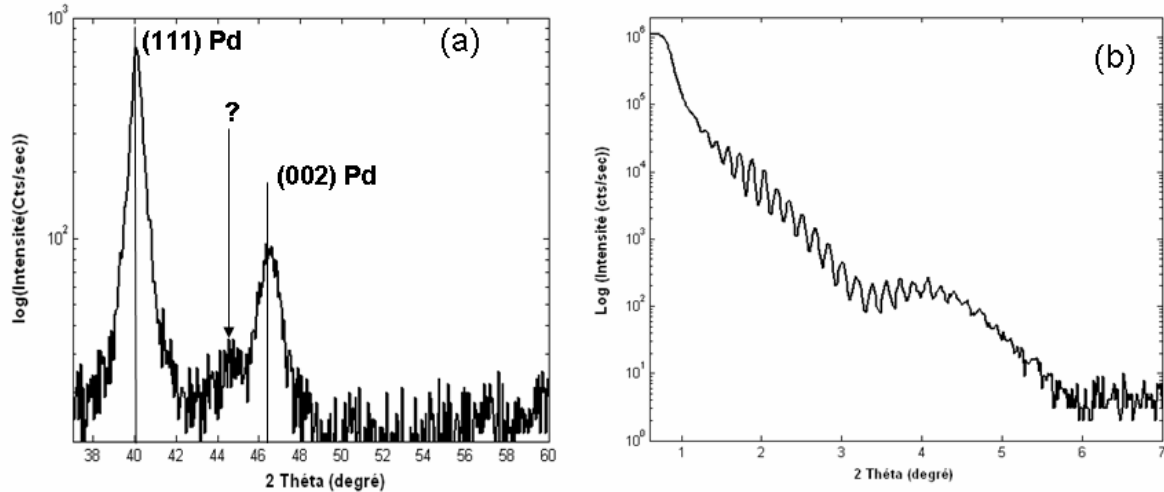


Figure 11 : Caractérisation de l'échantillon Pd/Si(100) après dépôt par pulvérisation cathodique, (a) diagramme de DRX et (b) spectre de RRRX ($\lambda=1.54\text{\AA}$).

La réflectivité des rayons X montre la présence de deux modulations (figure 11(b)), la petite modulation permet de déterminer que l'épaisseur du film de palladium est de 55 nm, tandis que la grande modulation caractérise une couche de faible épaisseur de l'ordre de 5 nm. Cette dernière couche est sans doute formée entre le film de palladium et le silicium. Le pic de diffraction de faible intensité peut correspondre à cette couche et peut être identifié comme l'orientation (122) de la phase Pd_3Si .

B.2 Caractérisation par DRX *in situ*

Pour suivre l'évolution des siliciures de palladium cristallins qui se forment au cours d'un recuit, nous avons utilisé la DRX *in situ*. Le suivi de la formation des siliciures de palladium est représenté sur la figure 12(a) lors d'un recuit par paliers isothermes tous les 10°C entre 80 et 250°C et sur la figure 12(c) lors d'un recuit isotherme à 145°C . A partir de ces figures, nous observons l'apparition d'un seul pic de diffraction qui correspond à l'orientation (002) de la phase Pd_2Si . La phase Pd_3Si disparaître dès que le système est soumis sous recuit. D'autres expériences de DRX *in situ* ont été réalisées pour confirmer la reproductibilité des résultats.

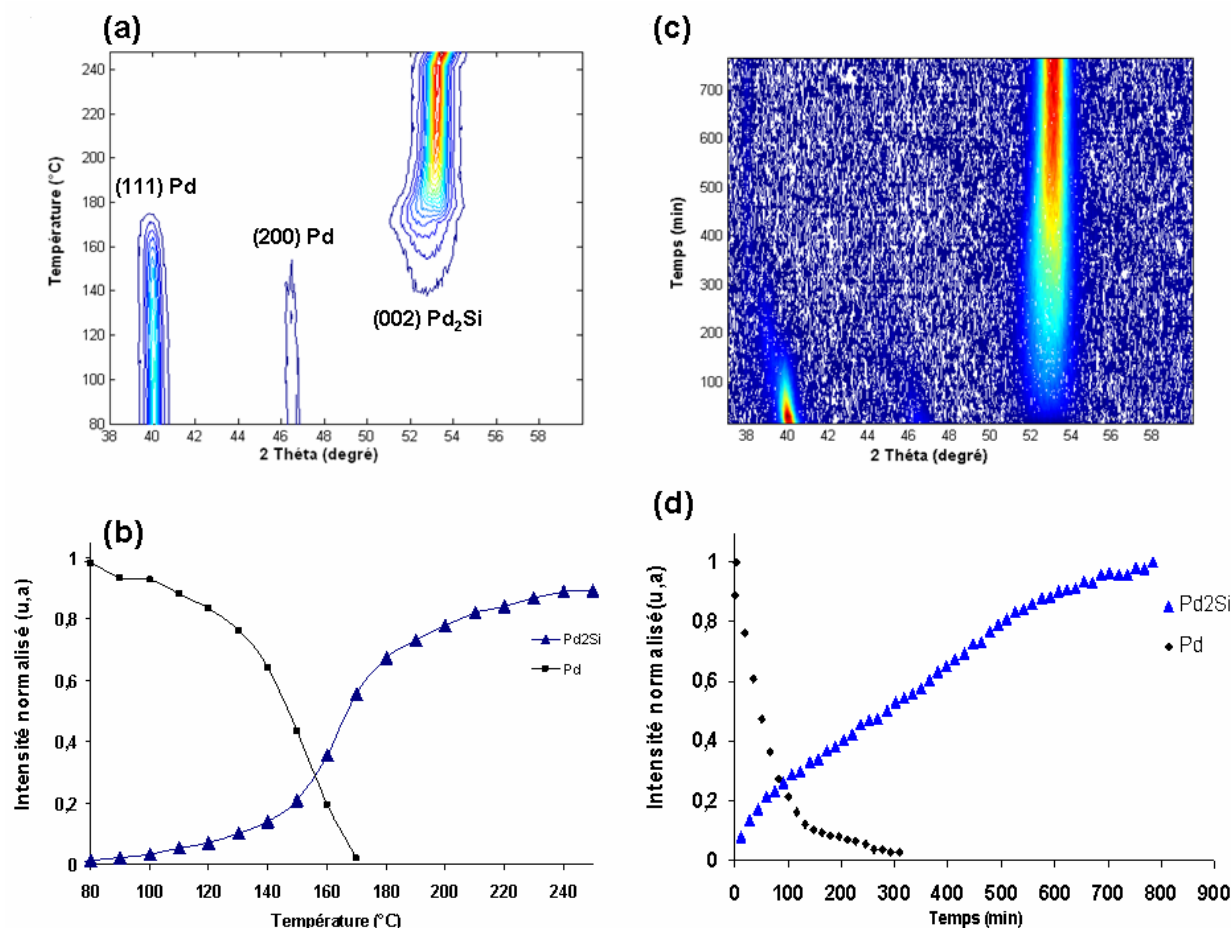


Figure 12 : Diagrammes de DRX *in situ* en géométrie Bragg-Brentano réalisés sur 55 nm de Pd/ Si(100) ($\lambda=1.54\text{\AA}$) (a) lors d'un recuit par paliers isothermes tous les 10°C entre 80 et 250°C, (c) lors d'un recuit isotherme à 145°C. L'évolution des pics de diffraction normalisés en fonction de la température est représentée sur la figure (b) à partir de la figure (a) et (d) en fonction du temps de recuit à partir de la figure (c).

Au cours du recuit, le pic de diffraction de la phase Pd₂Si s'élargit avec le temps. Autrement dit, la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction de la phase Pd₂Si augmente au cours de la croissance. Cet élargissement peut-être lié au gradient de la déformation le long de la normale à la surface⁶. Après la formation complète de Pd₂Si, la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction de la phase Pd₂Si diminue car les contraintes de la phase Pd₂Si se relaxent.

Nous avons reporté les intensités normalisées des pics de DRX en fonction du temps de recuit lors d'un recuit isotherme à 150°C (figure 12(d)) ou en fonction de la température lors du recuit par paliers (figure 12(b)). L'évolution de l'intensité diffractée de chaque pic correspond en principe à l'évolution du volume de la phase correspondante au cours du recuit en température. Nous observons que l'intensité correspondant à la phase Pd₂Si continue à croître malgré la consommation complète du palladium. La géométrie utilisée pour la DRX ne sonde que les plans atomiques parallèles à la surface et la phase Pd₂Si n'est pas en épitaxie sur le silicium (100). La croissance des grains de Pd₂Si joue donc un rôle important sur l'intensité

des pics diffractée de Pd_2Si . Cela est aussi observé au début du recuit lorsque l'intensité diffractée du pic (111) de Pd augmente par rapport à l'intensité initiale (à température ambiante) malgré la consommation d'une partie du film du Pd (figure 12(c)).

Nous observons une tendance parabolique en temps de la cinétique de formation de la phase Pd_2Si (figure 12(d)). Il est cependant difficile de conclure vu la forte contribution de la croissance des grains sur les pics de DRX de Pd_2Si .

B.3 Mesure par calorimétrie différentielle à balayage

L'échantillon caractérisé en DRX *in situ* a aussi été analysé par DSC. Le film de palladium a été déposé sur les deux faces du silicium mince et orienté (100). Nous avons vérifié par RRX que les épaisseurs déposées des deux côtés du substrat étaient identiques. Ensuite nous avons vérifié que les films réagissaient avec les deux faces du substrat. Le signal brut de DSC lors d'un recuit à 100 K/min d'un échantillon de 55 nm de Pd/Si(100) et la ligne de base qui correspond sont représentés sur la figure 13(a). Ces expériences ont été répétées plusieurs fois pour vérifier la reproductibilité des résultats de DSC.

Le signal obtenu par soustraction de la ligne de base au signal DSC est présenté sur la figure 13(b). Ce signal correspond au dégagement de chaleur dû à la formation de Pd_2Si , observée en DRX.

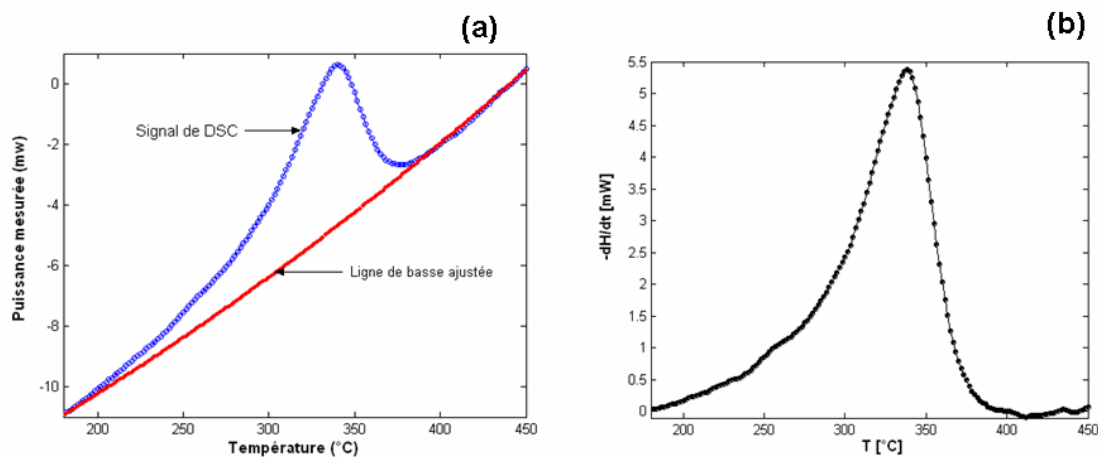


Figure 13 : (a) Thermogramme brut de DSC lors d'un recuit à 100 K/min de 55 nm de Pd/Si(100) avec sa ligne de base ajustée par un polynôme d'ordre 3 et (b) Signal de DSC traité en soustrayant la ligne de base au signal brut de (a).

Nous observons d'autre part, la présence d'une bosse à 250°C. Cette bosse peut correspondre soit à la formation d'une autre phase qui n'est pas détectable par DRX soit à une étape de germination suivie par la croissance latérale de la phase Pd_2Si . Bien que cette bosse soit faible, nous nous sommes assurés de la présence des deux pics de DSC et de leur reproductibilité pour différentes rampes de recuit. La figure 14(a) représente les

thermogrammes de DSC obtenus sur un échantillon de 55 nm de Pd/Si(100) pour les différentes rampes de recuit appliquées, soient 25, 50, 75 et 100 K/min.

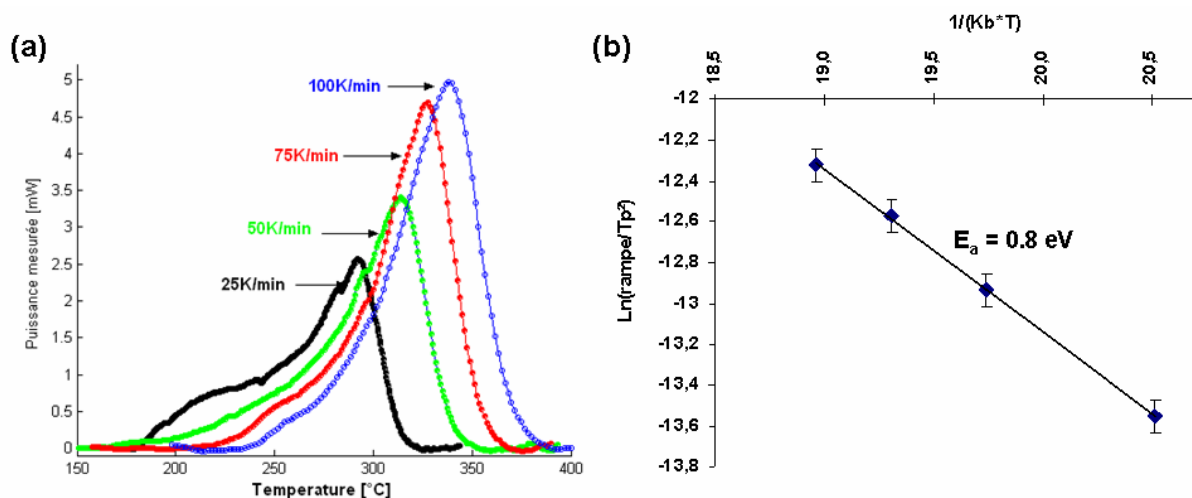


Figure 14 : (a) Thermogrammes DSC obtenus sur un échantillon de 55 nm de Pd/Si(100) lors de quatre rampes différentes soient 25, 50, 75 et 100 K/min. (b) Représentation de Kissinger pour déterminer l'énergie d'activation à partir des températures des pics pour chaque rampe.

La figure 14(b) illustre une représentation de l'analyse de Kissinger permettant de déduire l'énergie d'activation du phénomène à l'origine du pic de DSC. La pente de cette courbe donne une énergie d'activation de 0.80 eV correspondant à la formation de la phase Pd₂Si. Les simulations de ces résultats nécessitent des hypothèses sur les mécanismes qui limitent la formation de Pd₂Si. Ils seront présentés dans le chapitre IV « Discussion ».

La réaction d'un film mince de Pd avec un substrat de Si entraîne la formation d'un seul composé Pd₂Si. De ce fait, nous avons mesuré le dégagement de chaleur (ΔH) à partir de l'aire totale du spectre DSC, qui doit correspondre à l'enthalpie de formation de Pd₂Si.

$$\Delta H = \frac{1}{\beta} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dH}{dt} dT$$

Ensuite, cette enthalpie de formation est ramenée à une valeur par atome et par unité de masse par l'équation suivante :

$$H = \Delta H \frac{M}{n \times m}$$

Ou M, la masse atomique de la phase, m la masse de réactant et n le nombre d'atome constituant une molécule.

Les valeurs de l'enthalpie H mesurées pour les différentes vitesses de chauffe sont résumées dans le tableau suivant :

Rampe	25K /min	50K /min	75K /min	100K /min
Enthalpie mesurée	95 kJ/at.g	63 kJ/at.g	57 kJ/at.g	52 kJ/at.g

L'enthalpie de formation de la phase Pd_2Si est égale à 62.5kJ/at.g.

Résumé

Nous avons observé la formation d'une phase entre le palladium et le silicium lors du dépôt de palladium sur silicium orienté (100) à la température ambiante. L'épaisseur de cette phase est de l'ordre de 5 nm et pourrait correspondre à la phase Pd_3Si .

L'analyse de l'évolution du système par DRX *in situ* nous a montré que Pd_2Si est la seule phase qui croît au cours des recuits. D'autre part, nous avons pu analyser la réaction à l'état solide entre un film de palladium et un substrat de silicium orienté (100) pour la première fois par des mesures de DSC. Ces mesures montrent la présence de deux pics de DSC alors que Pd_2Si est le seul composé qui se forme.

C. Les siliciures de platine : Pt/Si(100)

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats sur les siliciures de platine obtenu par réaction d'un film mince de platine avec un substrat de silicium monocristallin (100).

C.1 Caractérisation après dépôt

Nous avons déposé un film de platine de 60 nm d'épaisseur par pulvérisation cathodique sur un substrat de silicium (100) à température ambiante. Ensuite, nous avons caractérisé l'état initial de notre système avant recuit par DRX et RRX. La figure 15 montre un spectre de RRX, juste après dépôt et montre le diagramme de DRX correspondant.

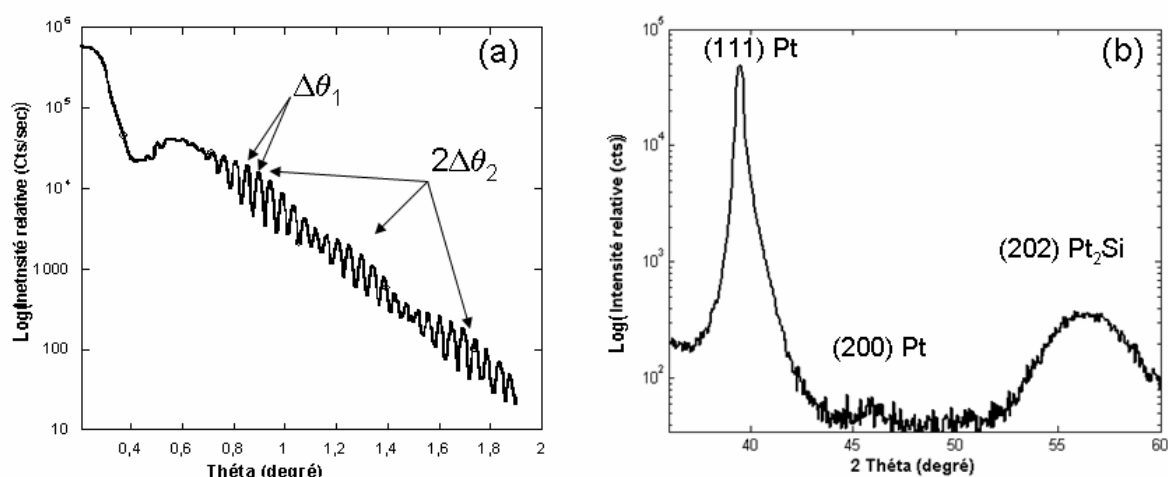


Figure 15 : Caractérisation de l'échantillon Pt/Si(100) après dépôt par pulvérisation cathodique, (a) spectre de RRX obtenu à l'ESRF avec $(\lambda=0.96\text{\AA})$ et (b) diagramme de DRX $(\lambda=1.54\text{\AA})$.

Sur le spectre de RRX (figure 15(a)), nous observons la présence de deux modulations : une petite modulation ($\Delta\theta_1$) permet de déterminer que l'épaisseur du film de platine est de 60

nm tandis que la grande modulation ($\Delta\theta_2$) est due à la présence d'une couche de 6 nm d'épaisseur. Lors du dépôt d'un film de platine sur un substrat de silicium, le platine réagit donc avec le silicium à l'interface Pt/Si, cette réaction conduisant à la formation d'une phase amorphe ou cristalline. La DRX (figure 15(a)) montre la présence des pics de diffraction du platine, confirmant le fait que le film de platine est polycristallin mais très texturé suivant l'orientation (111). Un autre pic de diffraction est aussi présent et correspond à plusieurs siliciures de platine à la fois. En effet, les pics de diffraction de Pt_2Si et de $\text{Pt}_{12}\text{Si}_5$ coïncident dans le domaine angulaire $[35-60]^\circ$. Pour préciser la nature du composé présent juste après le dépôt, nous avons réalisé un diagramme de diffraction sur un domaine angulaire plus étendu où d'autres pics de Pt_2Si sont apparus. La largeur à mi-hauteur du pic de diffraction qui correspond à la phase Pt_2Si est grande ce qui signifie que la phase Pt_2Si est amorphe, mal cristallisée ou nanocristalline. Un gradient des contraintes dans la couche Pt_2Si pourrait aussi être à l'origine de la valeur importante de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction. Dès que le système est chauffé à basse température, environ 150°C , la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction diminue sans augmentation du signal de diffraction, cela semble indiquer que la phase Pt_2Si est amorphe ou mal cristalline après dépôt.

C.2 Caractérisation par la DRX *in situ*

Notre objectif est de déterminer la séquence des phases qui se forment lors de la réaction d'un film mince de platine avec un substrat de silicium (100). La figure 16 illustre la séquence de formation : (a) lors d'un recuit par paliers isothermes d'une heure tous les 10°C entre 160 et 350°C , (b) lors d'un recuit isotherme à 220°C . Les courbes de niveau représentent les intensités des pics de diffraction des rayons X.

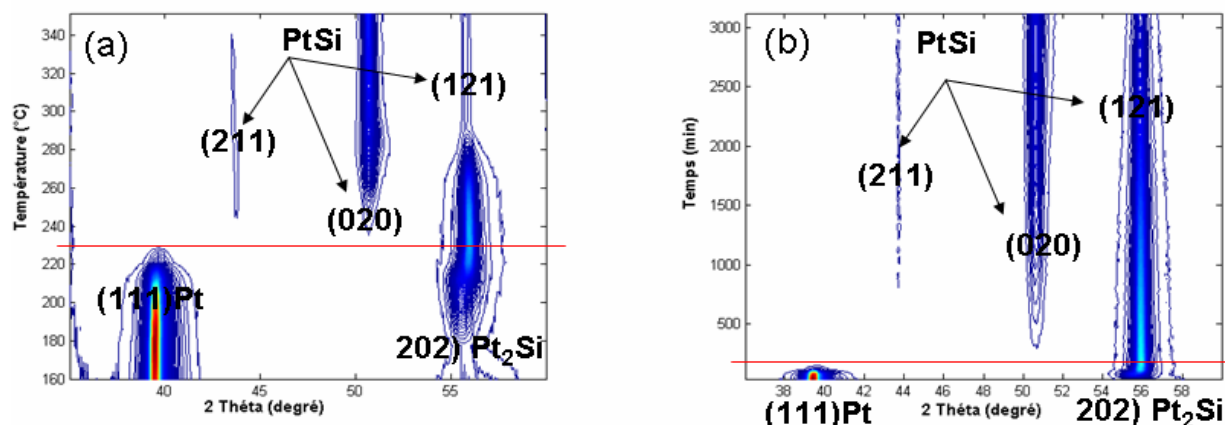


Figure 16 : Diagrammes de DRX *in situ* en géométrie Bragg-Brentano réalisés sur 60 nm de Pt/Si(100) (a) lors d'un recuit par paliers isothermes tous les 10°C entre 160 et 350°C , (b) lors d'un recuit isotherme à 220°C avec $\lambda=1.54\text{\AA}$.

Nous avons observé la même séquence pour des épaisseurs inférieures à 60 nm. Lors de la réaction à l'état solide d'un film de platine d'épaisseur inférieure à 60 nm, la formation des siliciures de platine est donc séquentielle : la phase Pt_2Si se forme dès le dépôt du Pt et sa croissance se poursuit jusqu'à la consommation complète de ce dernier ; ensuite, la phase PtSi se forme par consommation de Pt_2Si .

La cinétique de formation de Pt_2Si peut être étudiée en DRX *in situ*, mais il faut tenir compte de l'évolution de la microstructure au cours du recuit qui va modifier les intensités des pics de diffraction. En effet, nous avons reporté l'intensité normalisée des pics de diffraction de chaque phase lors des mesures de DRX *in situ*. La figure 17(a) montre une vue planaire d'une succession des diagrammes de DRX *in situ* à 145°C et les évolutions des intensités normalisées de chaque phase sont représentées sur la figure 17(b). Nous observons la croissance de la phase Pt_2Si par la consommation du platine.

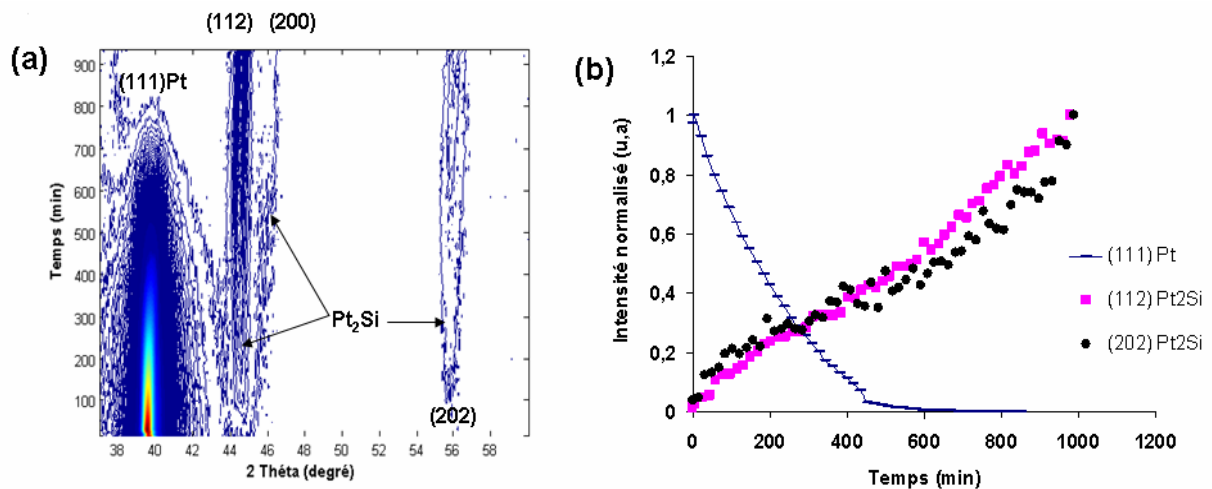


Figure 17 : DRX *in situ* ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) pour une gamme angulaire en 2θ comprise entre 37 et 60° lors d'un recuit isotherme à 145°C réalisé sur 50 nm de Pt/Si(100). (a) Vue planaire des diagrammes de diffraction (b) Représentation des intensités normalisées des pics de diffraction correspondant à chaque phase.

L'épaisseur du film de platine a un effet non négligeable sur la formation des siliciures de platine. En effet, nous avons déposé des films de platine sur silicium (100) avec différentes épaisseurs de platine, et des différences dans la séquence de formation des siliciures de platine ont été obtenus lors d'un recuit par paliers isothermes d'une heure tous les 10°C entre 130 et 350°C (figure 18). Ces expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales (dépôt, temps/scan...).

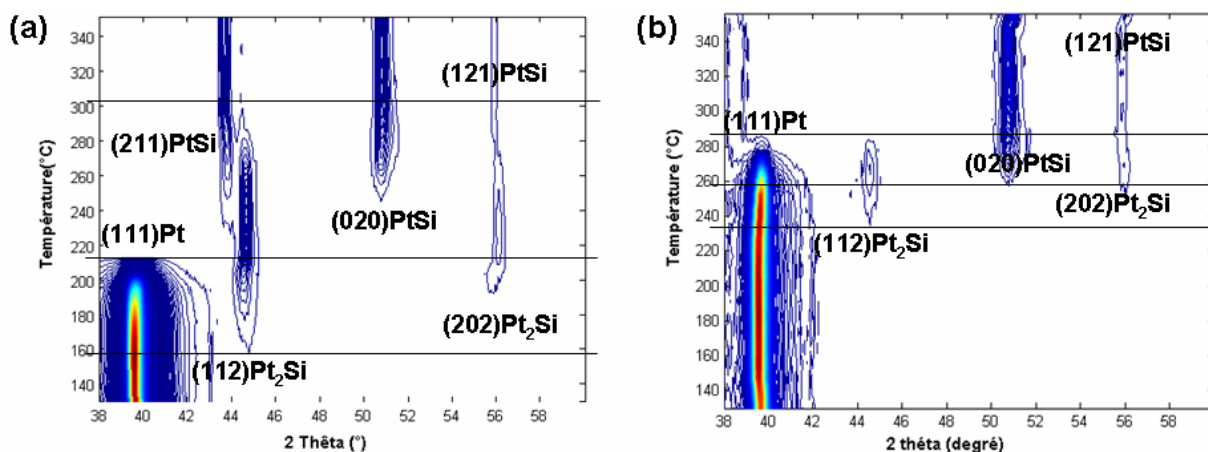


Figure 18 : Diagrammes de DRX *in situ* lors d'un recuit par paliers isothermes tous les 10°C entre 130 et 350°C réalisés sur (a) 50 nm de Pt/Si(100) et (b) 70 nm de Pt/Si(100) ($\lambda=1.54\text{\AA}$).

Dans le cas d'une épaisseur de 70 nm de Pt déposée, la formation des siliciures de platine est pseudo-séquentielle. Au début du recuit, seule la phase Pt_2Si croît, jusqu'à une épaisseur critique à partir de laquelle la phase PtSi commence à croître en consommant la phase Pt_2Si et toujours en présence du platine qui continue à être consommé (figure 18(b)).

On remarque aussi un décalage de 70°C entre le début de la formation de la phase Pt_2Si pour les deux épaisseurs de platine (figure 18). Nous avons réalisé plusieurs expériences de DRX dans le but de confirmer ces résultats de DRX.

C.3 Mesure par calorimétrie différentielle à balayage

D'après les mesures de DRX *in situ*, il existe une épaisseur critique au delà de laquelle la formation séquentielle devient une formation simultanée. Dans ce cadre, nous avons réalisé plusieurs dépôts avec des épaisseurs de platine différentes sur des substrats minces de Si(100). Ensuite, nous avons réalisé des expériences de DSC pour chaque épaisseur à différentes vitesses de recuit. La figure 19 illustre une comparaison entre les thermogrammes de DSC obtenus pour les quatre épaisseurs étudiées lors d'un recuit à 50 K/min.

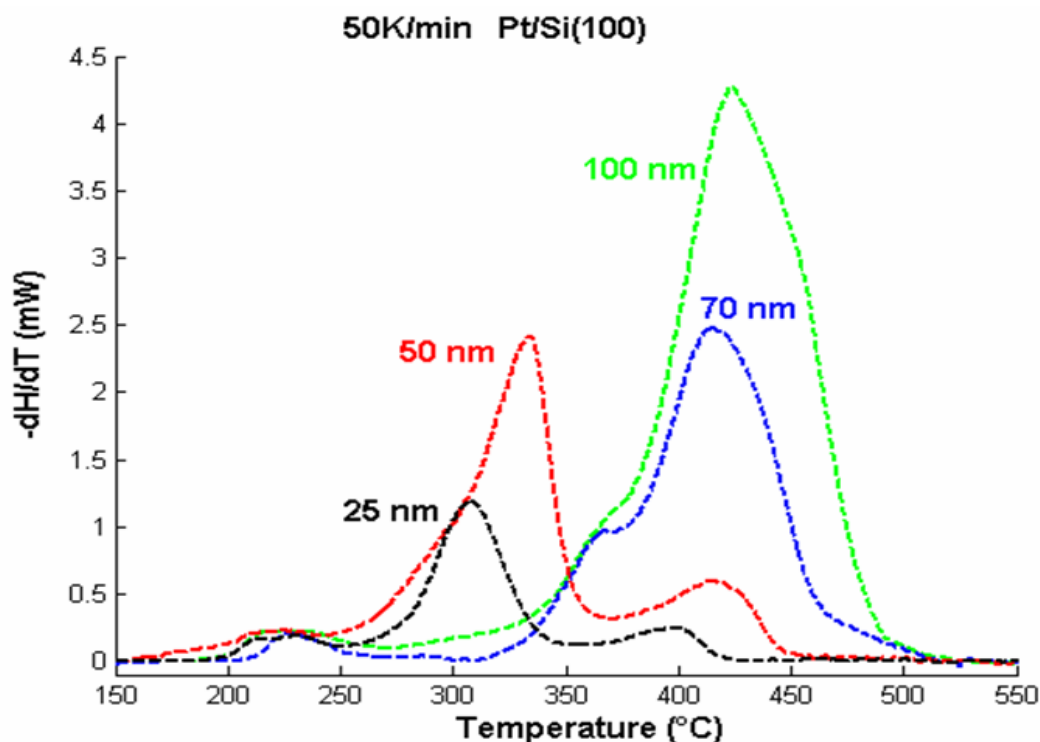


Figure 19 : Thermogrammes de DSC obtenus par recuit à 50 K/min lors de la réaction d'un film de 25, 50, 70 et 100 nm de Pt avec un substrat de Si(100) de 100 μm d'épaisseur. Ces thermogrammes sont obtenus après soustraction de la ligne de base ajustée.

Là aussi, nous observons clairement une différence de comportement suivant les épaisseurs du film de platine. Pour des épaisseurs de platine inférieures à 50 nm, nous observons l'apparition de trois pics de DSC tandis que, pour des épaisseurs supérieures à 70 nm, nous observons quatre pics. De plus, les premiers pics de DSC apparaissent quasiment à la même température pour les différentes épaisseurs, alors qu'il y a un décalage de 70°C en température sur le début du deuxième pic. En effet, lorsque l'épaisseur du film de platine est inférieure à 50 nm, la température du début du deuxième pic correspond à 250°C environ alors qu'elle est à 320°C environ pour les épaisseurs supérieures à 70 nm. Ce décalage peut être lié à la formation d'une autre phase différente que Pt_2Si . Nous avons donc caractérisé par DRX les deux échantillons à trois étapes lors d'un recuit à 50K/min.

La figure 20 montre les diagrammes de DRX ex situ réalisés après l'arrêt du chauffage de DSC (figure 20(a) recuit DSC à 50 K/min) à différentes températures pour deux épaisseurs de platine (50 et 70 nm).

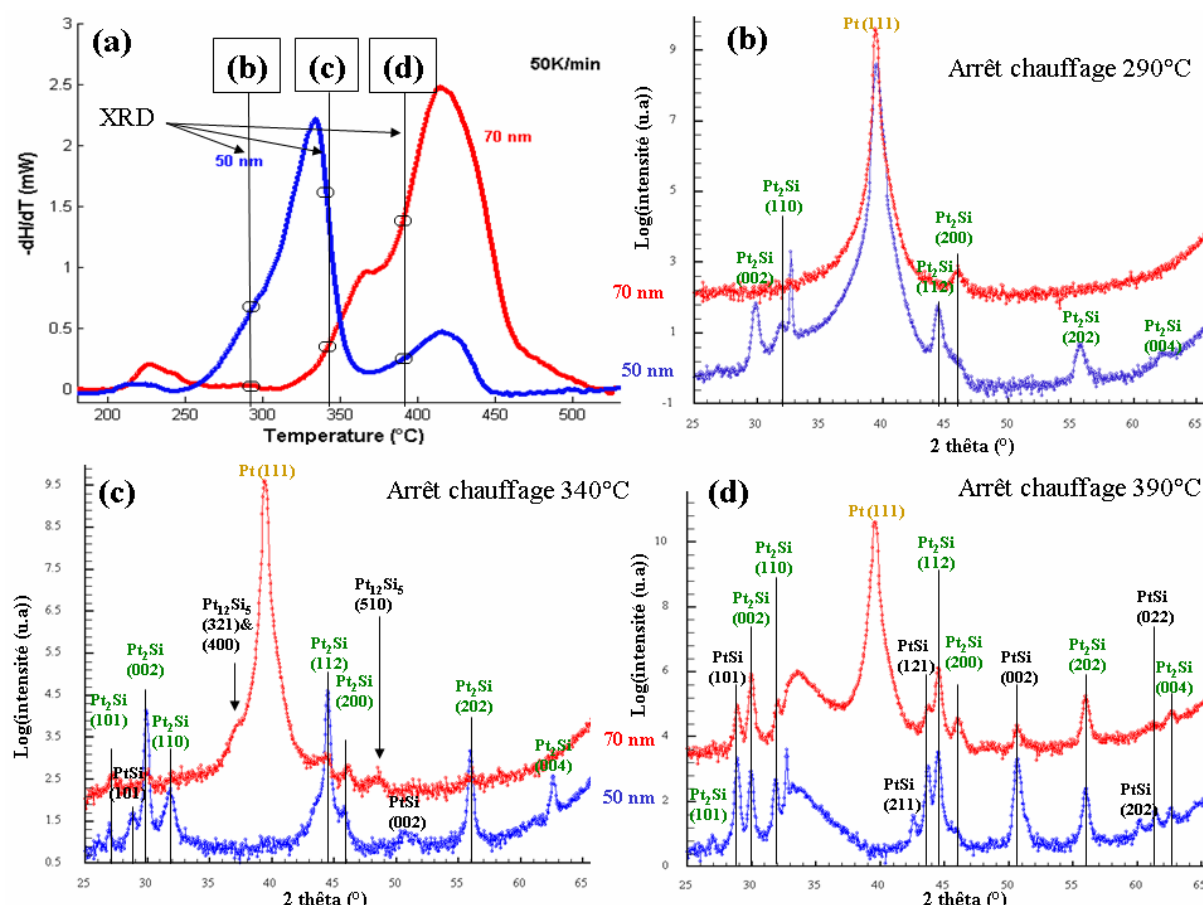


Figure 20 : (a) Thermogrammes de DSC à 50 K/min pour les deux épaisseurs 50 et 70 nm de Pt/Si, diagrammes de DRX comparés pour les deux épaisseurs de Pt correspondant aux arrêts du chauffage à (b) 290°C (c) 340°C et (d) 390°C.

D'après les mesures de DRX *in situ*, nous avons montré une croissance séquentielle des siliciures de platine Pt₂Si et PtSi pour des épaisseurs inférieures à 60 nm. La caractérisation des montées de chaque pic de DSC par la DRX (figure 20) révèle que les deux premiers pics correspondent à la croissance de Pt₂Si et que le dernier correspond à la formation de la phase PtSi pour une épaisseur initiale de Pt de 50 nm. En effet, le pic de diffraction (figures 20(b) et (c)) à $2\theta = 62.5^\circ$) correspond seulement à l'orientation (004) de la phase Pt₂Si pour l'épaisseur 50 nm de Pt.

Après arrêt à 340°C, les pics de DRX peuvent correspondre à la fois à Pt₁₂Si₅ et Pt₂Si pour l'épaisseur du film de Pt de 70 nm, mais deux pics sont caractéristiques de la phase Pt₁₂Si₅ ($2\theta = 37.24^\circ$ et $2\theta = 48.25^\circ$), ils ne correspondent à aucune autre phase. Cependant, soit les deux phases se forment simultanément, soit la phase Pt₁₂Si₅ est la seule phase qui se forme. Ensuite, après arrêt à 390°C, les pics caractéristiques de la phase Pt₁₂Si₅ disparaissent et un pic caractéristique de la phase Pt₂Si (004) apparaît en même temps que la phase PtSi.

Les constantes cinétiques sont déduites à partir d'une formation séquentielle des phases. La figure 21(a) représente une superposition des thermogrammes de DSC pour différentes

vitesses de recuit, lors de la réaction d'un film de platine de 50 nm d'épaisseur. L'analyse de Kissinger est représentée sur la figure 21(b) avec les énergies d'activation qui correspondent à la formation de Pt_2Si et PtSi .

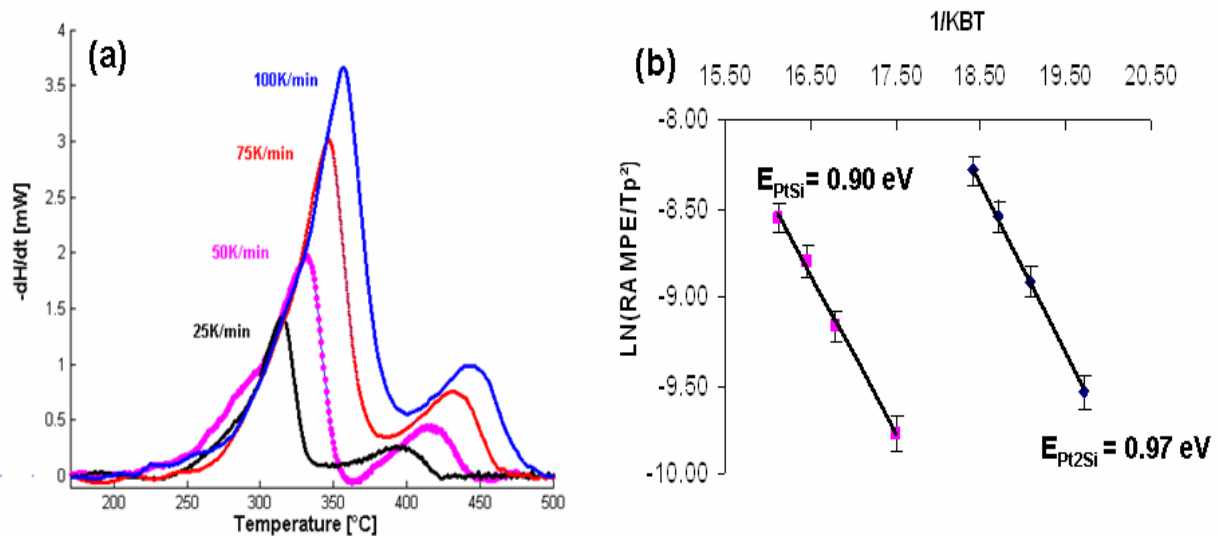


Figure 21 : (a) Thermogrammes de DSC obtenus par recuit à 25, 50, 75 et 100 K/min lors de la réaction d'un film de 50 nm de Pt/Si(100) et (b) Représentation de Kissinger (analyse permettant de déterminer l'énergie d'activation à partir des températures maximales des pics pour chaque rampe pour les différents pics de DSC).

Nous avons réalisé d'autres thermogrammes à différentes vitesses de recuit pour les autres épaisseurs (25 nm, 70 nm et 100 nm) qui ne sont pas présentés dans ce manuscrit. Pour chaque échantillon, nous avons réalisé plusieurs fois la même expérience.

Résumé

Nous avons observé que la réaction à l'état solide entre un film mince de platine et le silicium est différente de celle entre le nickel et le silicium :

- une phase Pt_2Si nanocristalline se forme au cours de dépôt,
- aucune phase transitoire n'apparaît contrairement au cas du nickel : pour des épaisseurs égales ou inférieures à 60 nm de platine, nous avons une formation séquentielle de Pt_2Si et PtSi ,
- pour des épaisseurs égales ou supérieures à 70 nm de platine nous avons une formation pseudo-séquentielle de $\text{Pt}_{12}\text{Si}_5$, Pt_2Si et PtSi en présence du platine et un décalage du début de formation de Pt_2Si .

II. Réaction à basse température d'un film mince de nickel allié en Pt :

Ni(Pt)/Si(100)

La première partie a été consacrée à l'étude de la formation des siliciures dans les systèmes binaires. Dans l'industrie de la microélectronique, l'intégration du monosiliciure de nickel est limitée par sa stabilité thermique et son agglomération à haute température. L'ajout d'une faible quantité de platine augmente sa stabilité thermique⁷ et retarde l'agglomération de NiSi avec la température⁸. Certains industriels ont d'ores et déjà intégrés le siliciure Ni(Pt)Si dans leur procédé de fabrication⁹. Il est donc d'actualité de comprendre les premiers stades de formation des siliciures de nickel allié en platine, leurs mécanismes de croissance en température et la redistribution du platine lors de ces réactions à l'état solide à basse température.

A. Réaction d'un film de nickel allié avec 5% Pt à partir d'une cible Ni_{0.95}Pt_{0.05}

II.A.1 Caractérisation du dépôt

Nous avons étudié dans les parties précédentes les réactions se produisant lors du dépôt d'un film métallique sur un substrat de silicium à la température ambiante. De même, nous avons déposé environ 50 nm de nickel allié à partir d'une cible Ni(5%Pt)/Si(100) par pulvérisation cathodique. Nous avons employé plusieurs techniques expérimentales *ex situ* pour connaître l'état initial (épaisseur du film, homogénéité et état initial de l'interface). La figure 22 représente (a) un spectre de RRX, (b) des mesures EDX des éléments Ni et Pt, (c) une image de MET d'une coupe transversale et (d) une image de METHR notamment de l'interface Ni(5%Pt)/Si(100). La RRX et les images de MET mettent en évidence la présence d'une couche de NiSi à l'interface qui est nanocristalline. La DRX montre uniquement les pics de diffraction du nickel.

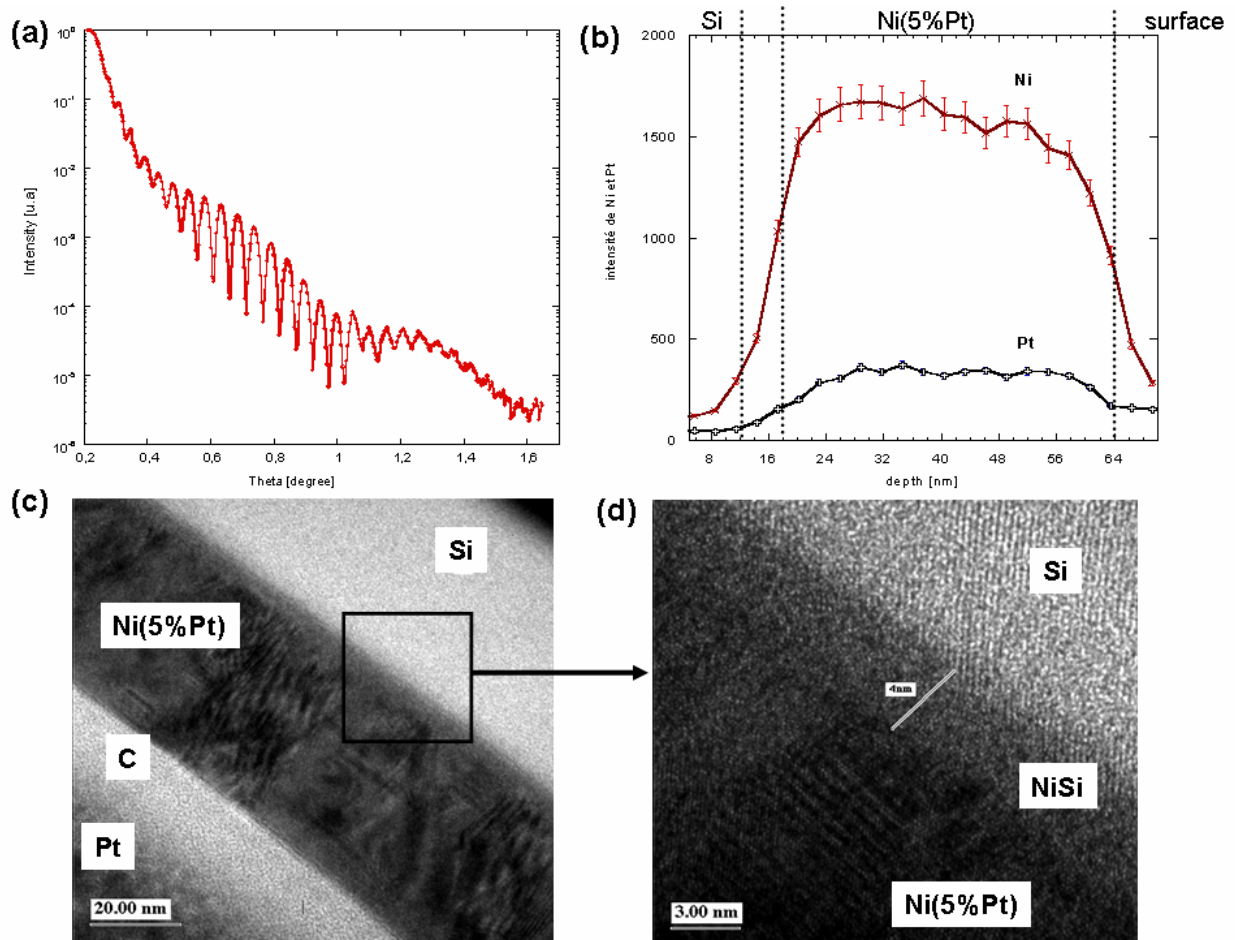


Figure 22 : Caractérisation d'un échantillon Ni(5%Pt)/Si(100) après dépôt: (a) spectre de RRX ($\lambda=0.73 \text{ \AA}$), (b) profils par EDX des éléments Ni et Pt à travers la couche déposée (c) image d'une coupe transversale par MET et (d) image de l'interface par METHR.

Ces résultats sont similaires aux résultats obtenus avec du nickel pur, à savoir qu'il existe une couche de quelques nanomètres de NiSi nanocristallin, formé entre le Ni et le substrat. Les analyses EDX montrent que la distribution du platine est homogène dans le film de nickel (figure 22(b)). Des mesures de RBS ont été aussi réalisées sur cet échantillon et confirment une distribution homogène du platine et l'épaisseur du film Ni(5%Pt).

II.A.2 Mesures *in situ*

II.A.2.a Phases formées

Nous avons caractérisé la réaction à l'état solide entre un film de nickel contenant 5% de platine avec le silicium (100) par DRX *in situ*. Nous avons réalisé une série d'expériences à basse température soit lors d'un recuit par paliers, soit lors d'un recuit isotherme. Dans cette partie, nous allons présenter une partie de ces résultats qui résume l'ensemble des observations obtenues sur ce système lors des recuits isothermes. Ces mesures ont toutes été réalisées sur le même type d'échantillon, caractérisé après dépôt.

La figure 23 illustre les diagrammes de DRX *in situ* à différentes températures et pour des temps de recuit différents. Les courbes de niveaux sont représentées avec une échelle linéaire. Nous observons une séquence de deux phases qui se forment, la phase Ni_2Si puis la phase NiSi (figures 23 (a) et (b)). La croissance de la phase Ni_2Si se poursuit jusqu'à la consommation complète du nickel allié, ensuite la phase NiSi commence à croître par la transformation de Ni_2Si . Sur la figure 23 (c), nous n'observons pas les pics de diffraction caractéristiques de la phase NiSi , car l'épaisseur de la phase NiSi est faible. En effet, lorsque la quantité de matière qui diffracte est trop faible, le pic de diffraction disparaît.

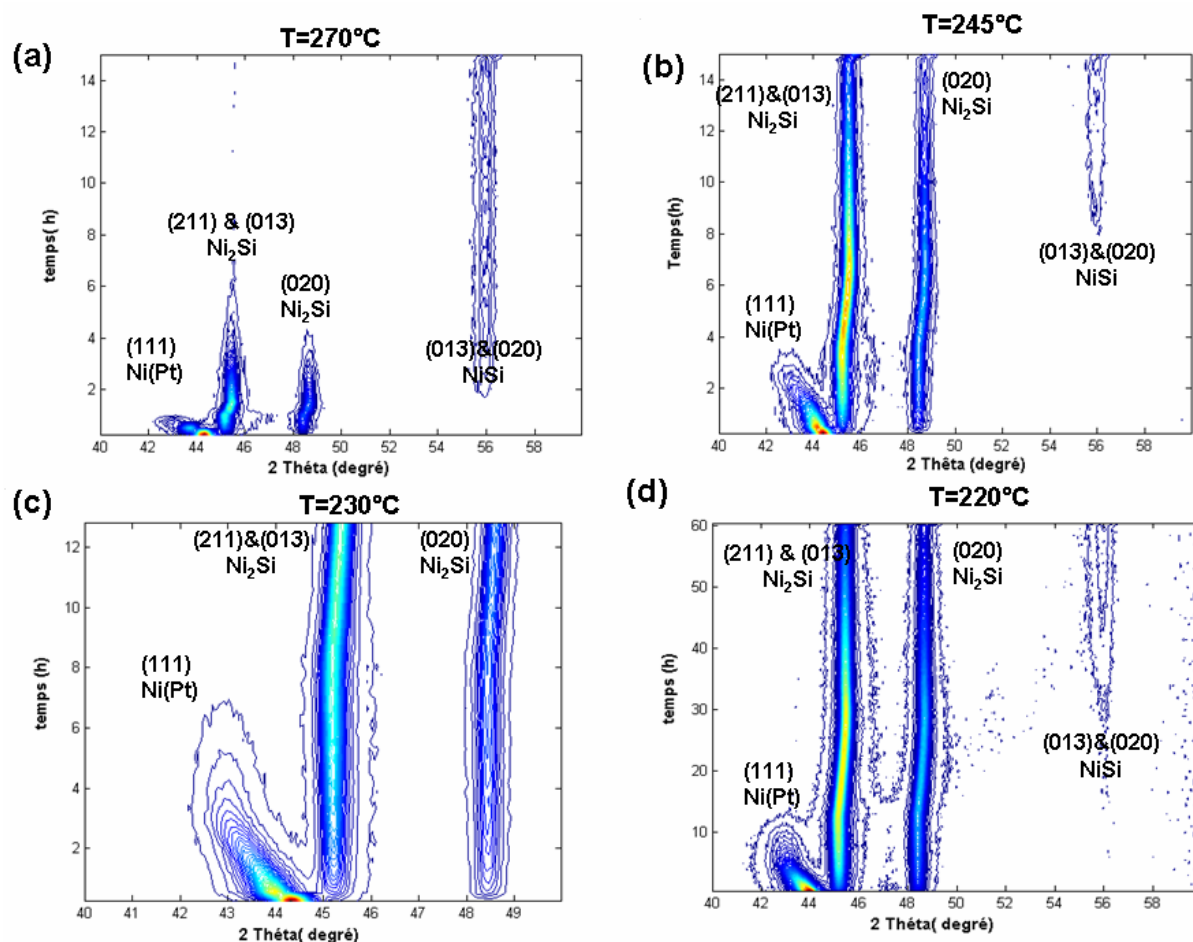


Figure 23 : Diagrammes de DRX *in situ* en géométrie Bragg-Brentano ($\lambda=1.54\text{\AA}$) réalisé sur 50 nm de $\text{Ni}(5\%\text{Pt})/\text{Si}(100)$ (a) lors d'un recuit isotherme à 270°C, (b) lors d'un recuit isotherme à 245°C, (c) lors d'un recuit isotherme à 230°C et (d) lors d'un recuit isotherme à 220°C.

Nous observons (figure 23), en accord avec la littérature¹⁰, que l'ajout de 5% de platine dans le film de nickel entraîne la suppression de la phase transitoire, Ni_3Si_2 ou $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$, que nous avons observées dans le cas du Ni pur.

Le temps de comptage choisi pour chaque diagramme de diffraction est faible (environ 10 min) pour nous permettre de suivre l'évolution des phases soit lors de leur formation soit lors de leur consommation. La figure 24 (a) montre une série de diagrammes de diffraction réalisés

dans une gamme angulaire comprise entre 40 et 60° en 2 θ lors d'un recuit isotherme à 230°C, en fonction du temps de recuit. Nous observons la formation de la phase Ni₂Si en présence du film de nickel allié non consommé. Un diagramme de diffraction réalisé avec une meilleure statistique de comptage (12 heures) sur une large gamme angulaire sur l'échantillon après 8 heures de recuit à 230°C est représenté sur la figure 24(b).

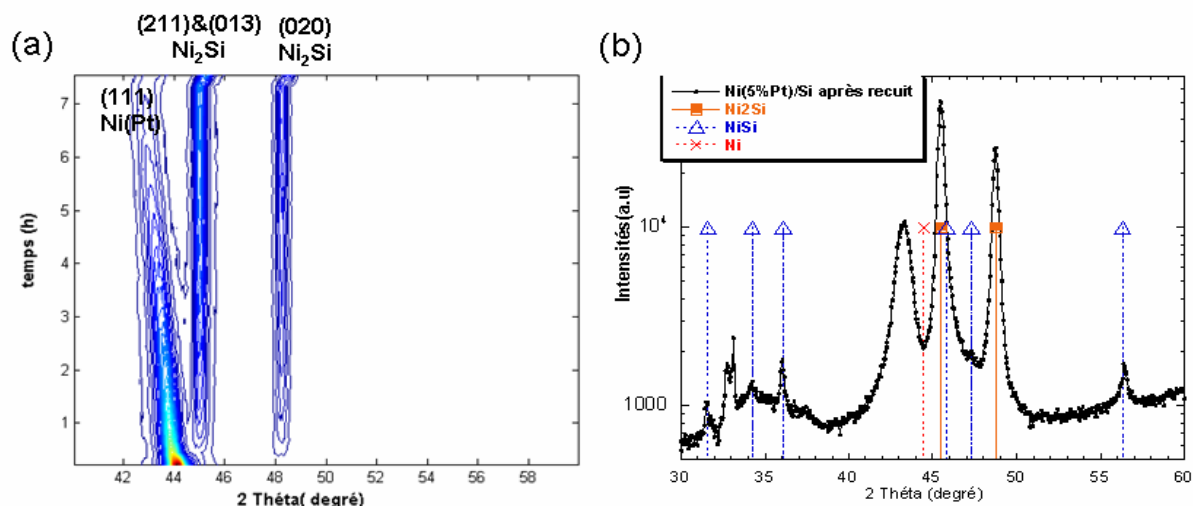


Figure 24 : (a) Diagrammes de DRX *in situ* en géométrie Bragg-Brentano ($\lambda=1.54\text{\AA}$) réalisés sur 50 nm de Ni(5%Pt)/Si(100) à 230°C (0.17 h/scan) et (b) Diagramme de DRX large après 8 h de recuit à 230°C avec une meilleure statistique de comptage (12 heures).

La figure 24(b) montre la présence de quatre pics de diffraction qui caractérisent la phase NiSi, deux pics caractéristiques de la phase Ni₂Si et un pic correspondant à l'alliage de nickel non consommé. La position de ce dernier pic est décalée vers les angles plus faibles par rapport au Ni pur du fait de l'incorporation de Pt dans la maille de Ni. La présence des pics de NiSi indécélables pour des temps de comptage trop faibles met en évidence la nécessité de réaliser ces expériences *in situ* en augmentant ce temps de comptage. Toutefois, pour garder un nombre de diagrammes raisonnable (pour nous permettre de suivre l'évolution des phases, sans sauter d'étapes), il faut baisser la température.

La figure 25 représente les diagrammes de DRX réalisés lors d'un recuit isotherme à 210°C pendant 180 h dans une gamme angulaire comprise (a) entre 40 et 50° en 2 θ et (b) entre 55 et 57° en 2 θ pour suivre l'évolution de la raie de diffraction (020) de la phase NiSi.

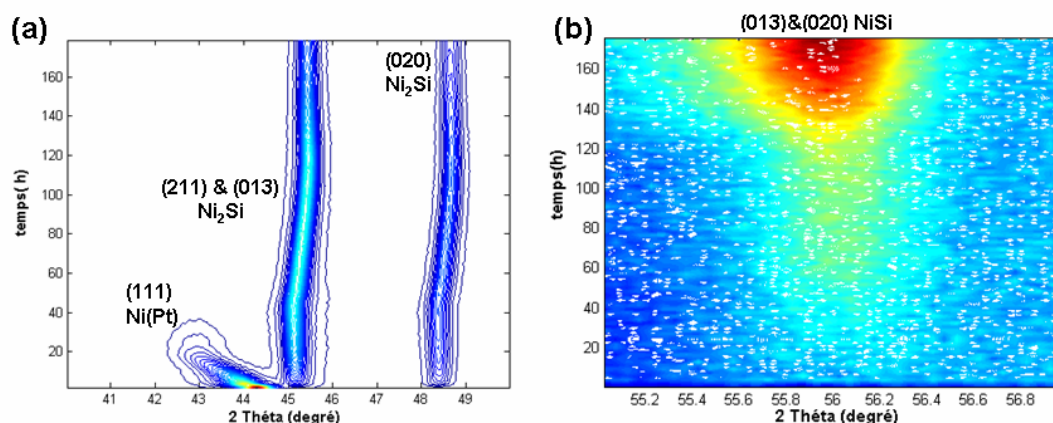


Figure 25 : Diagrammes de DRX *in situ* en géométrie Bragg-Brentano ($\lambda=1.54\text{\AA}$) réalisés sur 45 nm de Ni(5%Pt)/Si(100) à 210°C (a) entre 40 et 50° et (b) entre 55 et 57°.

Cette expérience met en évidence la croissance simultanée de Ni_2Si et NiSi et l'absence de phases transitoires. L'observation de cette croissance simultanée en présence d'une faible quantité de platine n'a jamais été reportée dans la littérature. Nous avons confirmé ces résultats en répétant plusieurs expériences de DRX *in situ* à différentes températures.

II.A.2.b Cinétique de formation

Les résultats de DRX *in situ* concernant la cinétique de formation d'une phase doivent être considérés avec prudence car l'évolution de microstructure et les changements de texture peuvent en fausser l'interprétation. Ainsi, la cinétique de formation d'une phase doit être déterminée en déduisant les taux de formation à la fois, de l'augmentation des intensités des pics de diffraction de chaque phase en croissance mais aussi de la décroissance des pics de la phase consommée. Les recuits *in situ* utilisés ont été présentés dans le paragraphe précédent.

Les diagrammes de DRX ont été enregistrés successivement dans une gamme angulaire donnée lors d'un recuit. Chaque diagramme demande un temps de comptage d'environ 15 minutes mais nous avons vu que ce temps est insuffisant pour détecter les phases de faible épaisseur. Sur la figure 26(a), nous avons choisi de reporter les intensités normalisées de chaque pic de Ni_2Si , NiSi et Ni(Pt) en fonction du temps, lors d'un recuit isotherme à 210°C pendant 180 heures.

Nous avons vu que la variation de l'intensité diffractée d'un pic (caractéristique d'une phase) est directement proportionnelle à la variation du volume formé. En effet, la surface de l'échantillon étant constante, l'épaisseur est la seule variable. L'évolution de l'épaisseur est proportionnelle à l'intensité diffractée en supposant que l'évolution de la microstructure est négligeable. Des images de MET réalisées sur ce système ont d'ailleurs confirmé cette hypothèse (voir § II.A.3 : mesures ex situ). Ainsi, l'augmentation de volume de la phase considérée peut être assimilée à l'accroissement de son épaisseur $e(t)$.

$$e(t) = \frac{I(t)}{I_{\max}} e_{\max} \quad \text{Équation 1}$$

Avec e_{\max} , l'épaisseur maximale de la phase considérée, $I(t)$ l'intensité du pic de diffraction correspondant à l'orientation donnée d'une phase et I_{\max} l'intensité maximale du pic de diffraction.

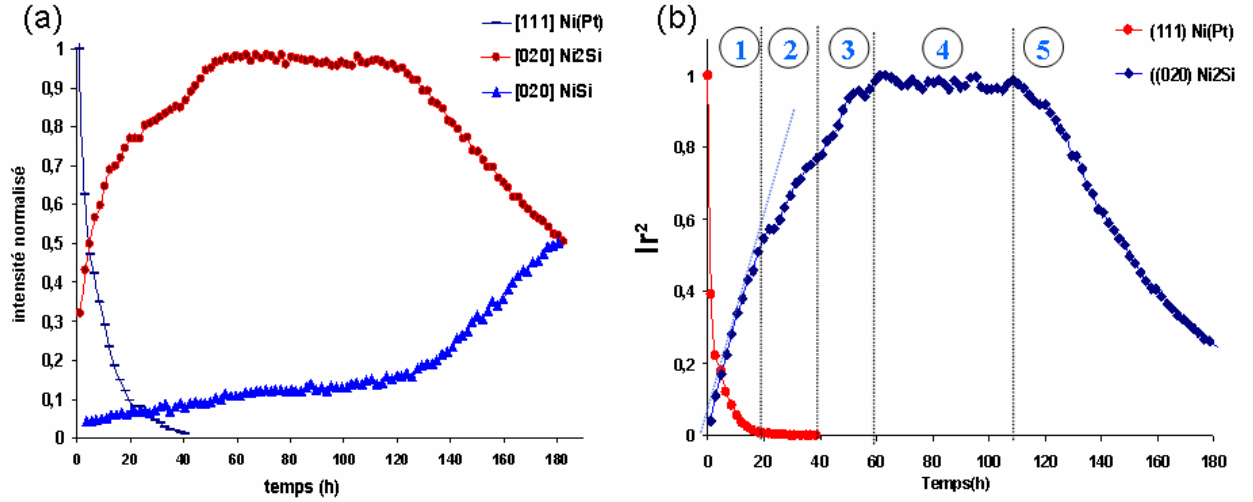


Figure 26: Représentation de l'intensité normalisée des pics de diffraction (111) de Ni(Pt), (020) de Ni₂Si et (020) de NiSi en fonction du temps de recuit lors d'un recuit isotherme à 210°C d'un film de 50 nm de Ni(5%Pt)/Si(100), (b) Représentation du carré des intensités normalisées des pics de diffraction (111) de Ni(Pt) et (020) de Ni₂Si en fonction du temps de recuit.

D'après la figure 26(a), nous observons clairement une croissance simultanée de NiSi et Ni₂Si en présence du film de nickel allié en platine, dès les premiers instants du recuit. La cinétique de formation de la phase Ni₂Si suit une tendance parabolique en fonction du temps de recuit avant sa formation complète (entre 0 et 40 h) tandis que la croissance de NiSi suit plutôt une tendance linéaire (entre 0 et 120 h). Nous avons représenté sur la figure 26(b) le carré des intensités normalisées des raies de diffraction du Ni(Pt) (111) et Ni₂Si (020) en fonction du temps de recuit. Cette représentation permet de mettre en évidence lorsque la formation est parabolique car dans ce cas, le carré de l'intensité devrait être linéaire en fonction de temps. En réalité, la figure 26(b) montre la présence de plusieurs régions de pentes différentes :

- Région 1 (0 - 20 h): le film de Ni allié est consommé rapidement et le carré de l'intensité de la phase Ni₂Si est linéaire avec le temps. En revanche, l'intensité de la phase NiSi est relativement linéaire avec le temps. La croissance de la phase Ni₂Si est donc limitée probablement par la diffusion du Ni à travers la couche et celle de NiSi est limitée principalement par la réaction.

- Région 2 (20 - 40 h) : la pente du carré de l'intensité de la phase Ni_2Si diminue, c'est-à-dire que la cinétique de formation est retardée. On n'observe aucun changement de la cinétique de formation de la phase NiSi .
- Région 3 (40 - 60 h) : le film de nickel allié est consommé totalement, mais la croissance de la phase Ni_2Si se poursuit. Cette croissance est sans doute liée à la croissance des grains de la phase Ni_2Si après avoir été formés.
- Région 4 (60 – 110 h) : dans cette région les intensités des pics des phases Ni_2Si et NiSi restent quasiment constantes. Alors que, en général, après la formation complète de la phase Ni_2Si , la phase NiSi continue à croître en consommant la phase Ni_2Si .
- Région 5 (110 – 180 h) : la phase Ni_2Si est consommée et la phase NiSi croît.

L'ajout de platine retarde la cinétique de formation de Ni_2Si et influence les mécanismes de croissance d'une manière remarquable.

De la même façon que nous avons utilisé la DSC avec les systèmes précédents, nous avons appliqué cette technique à un dépôt par pulvérisation cathodique de 80 nm de nickel allié avec 5% de platine sur les deux faces d'un substrat de silicium orienté (100). L'épaisseur de l'échantillon analysé avec la DSC est plus grand que celui qui été analysé en DRX *in situ*. La figure 27 représente les résultats obtenus par DSC sur ce système avec :

- (a) le signal brut de la puissance mesurée en fonction de la température lors d'un recuit isochrone à 50 K/min et sa ligne de base,
- (b) le signal traité obtenu par soustraction de ligne de base au signal brut,
- (c) les thermogrammes de DSC traités obtenus pour trois rampes différentes 50, 75 et 100 K/min et
- (d) la représentation de la courbe (analyse de Kissinger) permettant de déduire les énergies d'activation pour les trois pics observés.

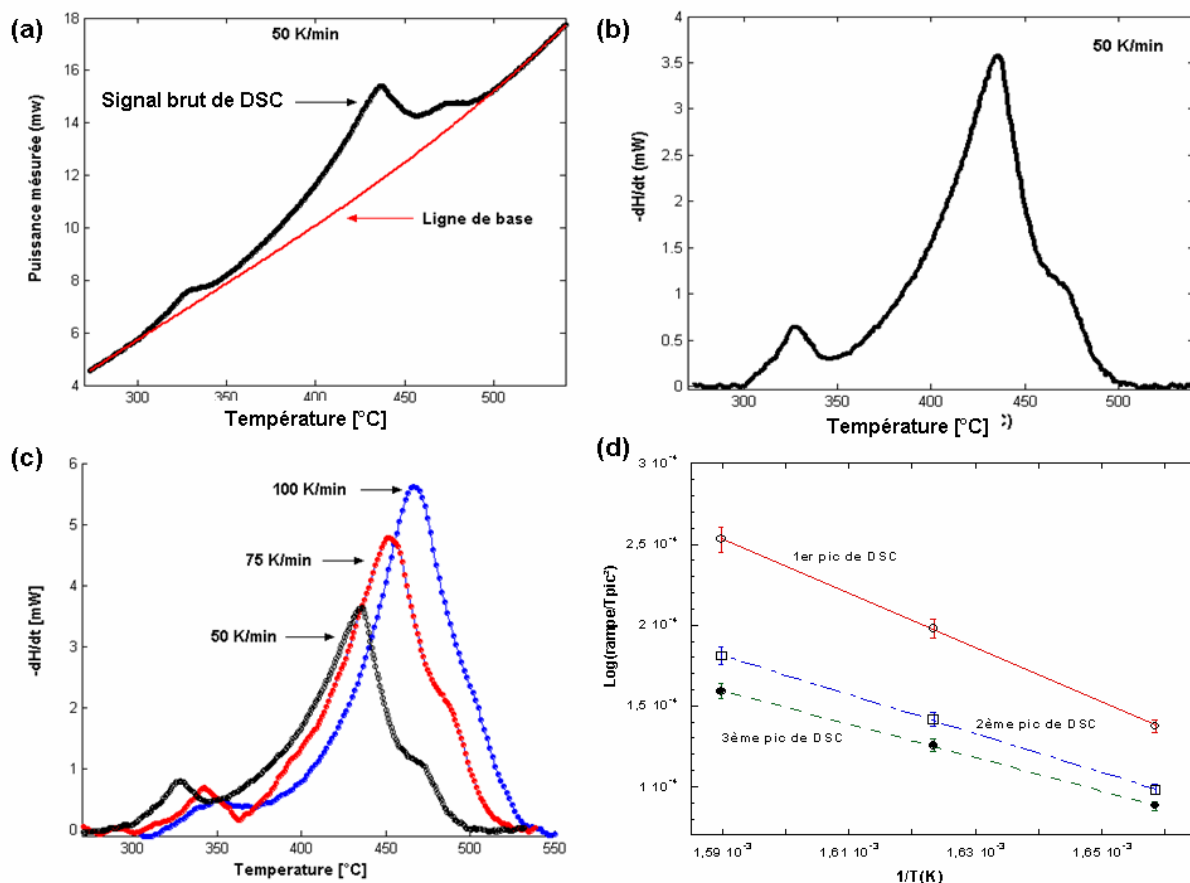


Figure 27 :(a) Thermogramme brut de DSC lors d'un recuit à 50 K/min de 80 nm de Ni(5%Pt)/Si(100) et la ligne de base ajustée par un polynôme d'ordre 3, (b) Signal traité en soustrayant la ligne de base au signal brut de (a), (c) Thermogrammes de DSC lors de trois rampes différentes 50, 75 et 100 K/min et (d) Représentation de la courbe (analyse de Kissinger) permettant de déterminer l'énergie d'activation à partir des températures des pics pour chaque rampe.

Nous observons l'apparition de trois pics lors de la réaction de 80 nm de Ni(5%Pt) avec le Si(100). Ces trois pics correspondent à la croissance de deux phases Ni_2Si et NiSi , seules phases observées en DRX *in situ* lors des recuits isothermes.

	1 ^{er} pic	2 ^{ème} pic	3 ^{ème} pic
Ea (eV)	1.05 ± 0.05 eV	0.90 ± 0.05 eV	0.90 ± 0.05 eV

Tableau 1 : Valeurs des énergies d'activation déterminées pour chaque pic par analyse Kissinger.

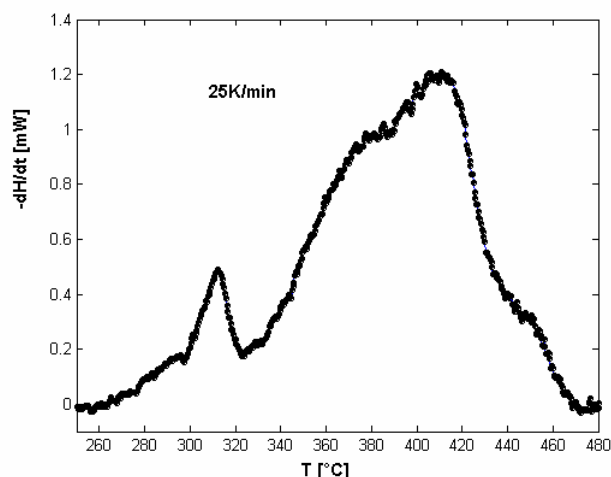


Figure 28 : Thermogrammes de DSC traités obtenus lors de la réaction d'un film de 80 nm d'épaisseur de Ni(5%Pt) avec un substrat de Si(100) à 25 K/min.

Alors qu'avec des rampes supérieures à 50 K/min, nous observons la présence de trois pics de DSC, lors d'un recuit à 25 K/min, nous observons l'apparition d'un plateau à la fin de la montée du deuxième pic de DSC ($T = 380^{\circ}\text{C}$) (figure 28). Ce dernier correspond à la croissance de la phase Ni_2Si . Sachant que le platine retarde la cinétique de formation de la phase Ni_2Si et notamment à la fin de la consommation du film de nickel allié, ce retard est probablement dû à l'accumulation du platine dans le film de nickel allié. La présence d'un plateau à la fin de la montée du deuxième pic de DSC pourrait donc être expliquée par un ralentissement de la cinétique de croissance de Ni_2Si .

II.A.2.c Redistribution du platine

Lors du recuit, le pic de diffraction qui correspond à l'orientation (111) du nickel allié en platine se déplace vers les plus petits angles. Ce changement est donc sans doute lié à la variation de concentration du platine dans le film de nickel non consommé. A partir de la position de chaque pic, en utilisant la loi de Bragg, le paramètre de maille de l'alliage $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$ est déduit. Nous savons que l'alliage Ni(Pt) forme une solution solide en toutes proportions et que le paramètre de maille du platine vaut $a_{\text{Pt}}^0 = 3.924 \text{ \AA}$ alors que le paramètre de nickel est plus petit ($a_{\text{Ni}}^0 = 3.535 \text{ \AA}$) à la température ambiante. La quantité de platine moyenne que contient l'alliage $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$ est estimé en appliquant la loi de Vegard en se basant sur la valeur du paramètre de maille à chaque instant :

$$a_{\text{NiPt}} = x \cdot a_{\text{Pt}} + (1 - x) \cdot a_{\text{Ni}}$$

Où x et a_{NiPt} sont respectivement le pourcentage de platine et le paramètre de maille de l'alliage $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$. Nous tenons compte par ailleurs de la dilatation de la maille avec la température, ainsi, les paramètres de maille du nickel et du platine sont donnés par :

$$a_{\text{Ni}}(T) = (1 + 13,4 \cdot 10^{-6} (T - T_0)) \cdot a_{\text{Ni}}^0$$

$$a_{Pt}(T) = (1 + 8,8 \cdot 10^{-6} (T - T_0)) \cdot a_{Pt}^0$$

Où a_{Pt}^0 et a_{Ni}^0 sont les paramètres de maille à température ambiante.

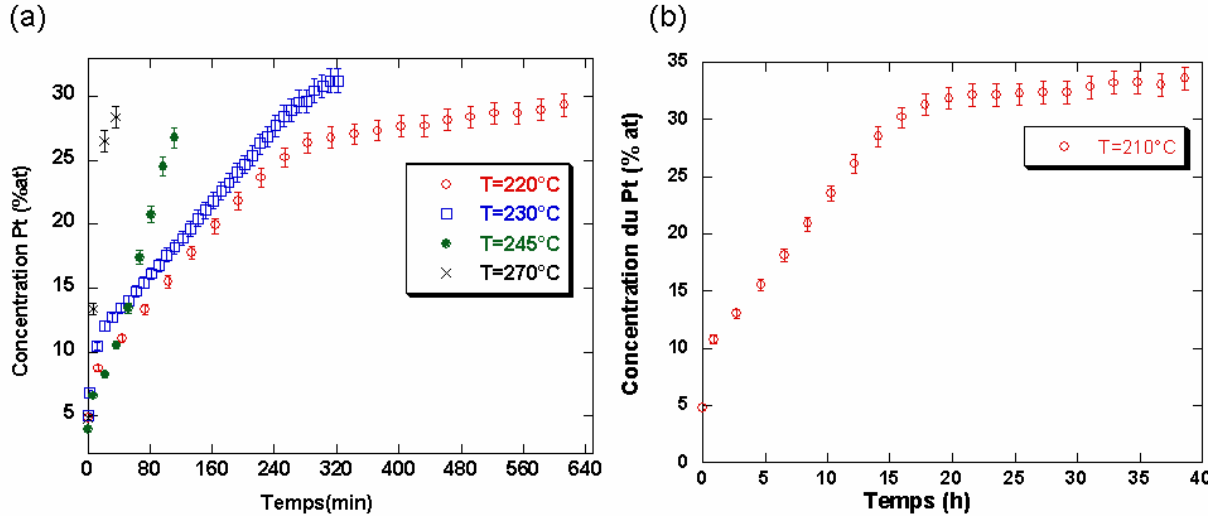


Figure 29 : Concentration du platine dans le film de nickel allié non consommé en fonction de temps à partir des mesures de DRX *in situ* lors des recuit isothermes. (a) à différentes températures 220, 230, 245 et 270°C et (b) lors d'un recuit à 210°C en fonction du temps de recuit.

La figure 29 montre l'évolution de la quantité de platine estimée dans l'alliage (NiPt) en fonction de temps de recuit à différentes températures (210, 220, 230, 245 et 270°C) ; nous remarquons qu'il y a une augmentation de la quantité de platine dans l'alliage $Ni_{1-x}Pt_x$ au cours de la croissance simultanée de Ni_2Si et $NiSi$ jusqu'à 30% approximativement. Pour tous les recuits, nous avons observé une saturation de la concentration en platine dans $Ni_{1-x}Pt_x$. Cependant cette concentration varie avec la température entre 25 et 33 %. Nous remarquons que la vitesse de rejet du platine est constante avant d'avoir une saturation (figure 29(a)).

Jusqu'à présent, nous avons simplement attribué le déplacement de la raie de l'alliage Ni(Pt) à un enrichissement en Pt. Mais les contraintes dans cette couche peuvent aussi conduire à ce déplacement avec le temps de recuit. Or pour mesurer la redistribution du platine sans prendre en compte l'effet des contraintes, nous avons caractérisé plusieurs échantillons par RBS après un recuit dans le diffractomètre *in situ*. Par cette procédure, nous avons pu arrêter le recuit à l'étape que nous souhaitions caractériser par des mesures *ex situ*.

II.A.3 Mesures ex situ

II.A.3.a Phases formées

Pour procéder à l'identification des pics de DSC observés sur le signal traité, nous avons réalisé plusieurs recuits dans l'enceinte de DSC, avec la même vitesse de rampe (75 K/min) et dans les mêmes conditions d'analyse que lors de l'enregistrement intégral des expériences de DSC, en stoppant la mesure avant et après chaque pic de DSC. La figure 30 représente la

caractérisation par DRX de l'échantillon (figure 30(b)) à chaque arrêt d'expérience de DSC (figure 30(a)).

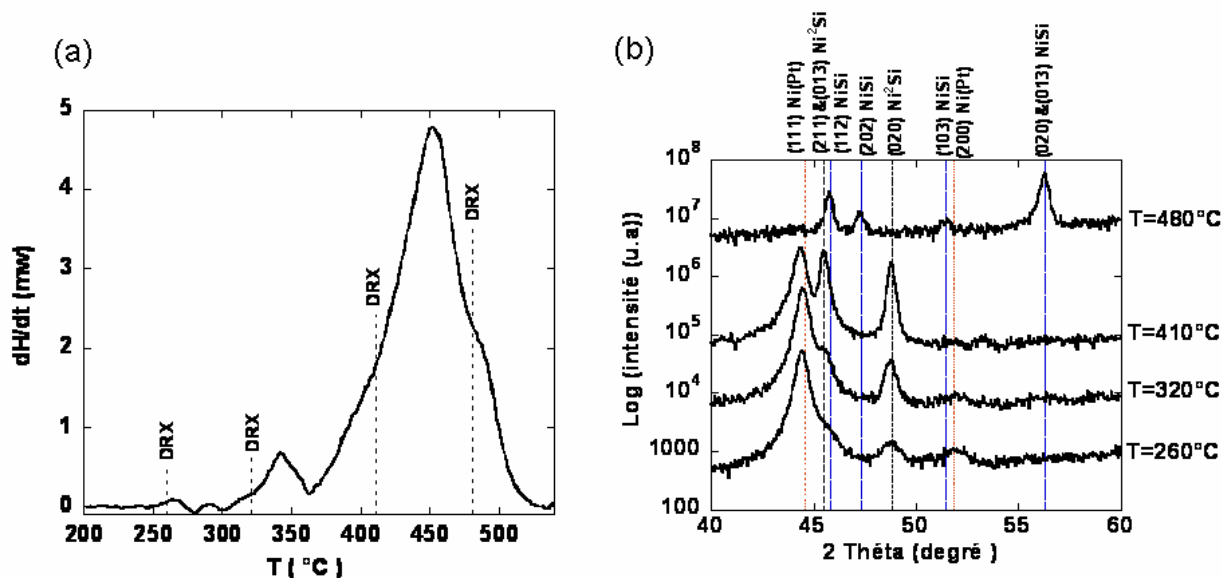


Figure 30 : (a) Thermogramme de DSC pour une rampe de 75 K/min avec les températures d'arrêt des recuits réalisés sur 80 nm de Ni(5\%Pt)/Si et (b) Diagrammes de DRX après chaque arrêt ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).

Les quatre diagrammes de DRX de la figure 30(b) confirment l'absence de phases transitoires. En revanche, nous observons que la formation de la phase Ni_2Si correspond aux deux premiers pics de DSC, alors que le dernier pic de DSC correspond à la croissance de NiSi . La formation de la phase Ni_2Si pourrait donc se faire en deux étapes, avec au début la germination et la croissance latérale des germes et ensuite la croissance dans la direction normale à la surface. Pour conclure sur ce résultat, nous avons réalisé des simulations des diagrammes de DSC qui seront présentées dans la partie « discussion ». Nous n'avons pas observé la croissance simultanée de Ni_2Si et NiSi , cela est sans doute lié à la texture et à la très faible épaisseur de la phase NiSi , qui croît relativement peu tant que la couche Ni(Pt) n'a pas été totalement consommée.

Nous avons caractérisé par MET (figure 31) l'échantillon de 50 nm de Ni(5\%Pt)/Si après un recuit in-situ à 230°C pendant 8 heures (voir figure 24(a)).

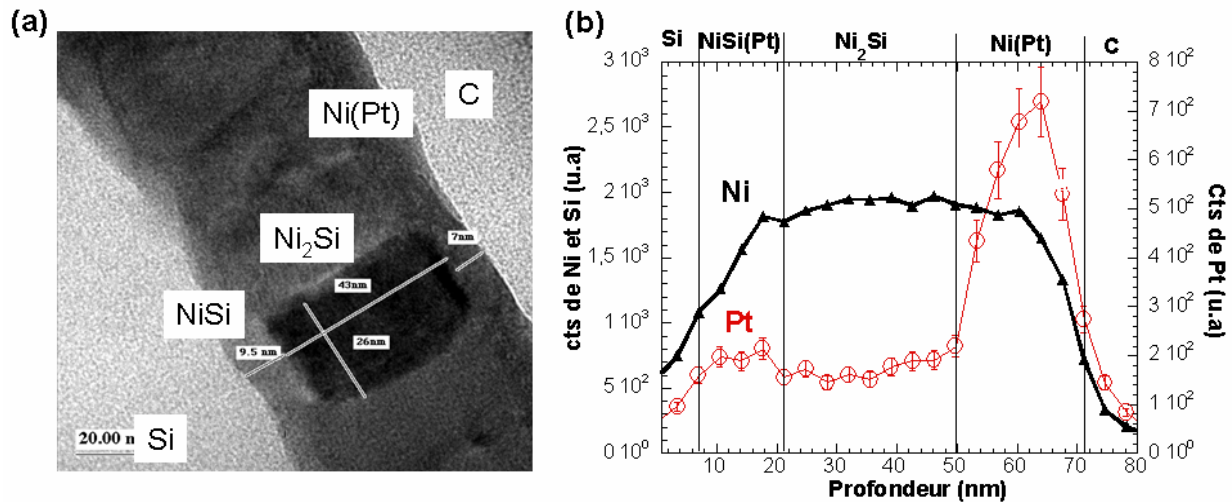


Figure 31 : (a) Image de microscopie électronique en transmission d'une coupe transversale de l'échantillon de 50 nm de Ni(5%Pt)/Si(100) recuit 8 heures à 230°C et (b) profil EDX des éléments Ni et Pt perpendiculaire aux interfaces de l'image (a).

Cette figure confirme la présence de trois phases distinctes, réparties en trois couches : Ni(Pt) non consommé, Ni_2Si et NiSi. La structure a été déterminée lors des mesures de DRX ex situ (figure 24(b)). Nous observons une croissance colonnaire de la phase Ni_2Si avec une rugosité importante des interfaces. Les mesures d'EDX (figure 31(b)) ont aussi été réalisées sur cet échantillon, et confirment l'accumulation du platine dans le film de nickel non consommé.

II.A.3.b Redistribution du platine

Comme nous avons porté un intérêt particulier aux premiers stades de formation des siliciures de nickel allié, nous avons réalisé des recuits à basse température en suivant par DRX l'évolution des phases formées. Après avoir déterminé la séquence des phases formées, nous avons réalisé des recuits correspondant à des étapes de formation bien distinctes pour réaliser des mesures de RBS. Ces mesures avaient pour objectif de déterminer la redistribution du platine au cours des différentes étapes de croissance.

La figure 32 résume les spectres de RBS obtenus pour les différentes étapes de siliciuration entre un film de nickel allié en 5% de platine et un substrat de silicium (100). Sur ces spectres, nous distinguons les énergies des trois éléments Pt, Ni, Si rétrodiffusés. Les hautes énergies correspondent aux éléments les plus lourds. La largeur du signal est proportionnelle à l'épaisseur de la couche dans laquelle l'élément est présent et l'intensité est proportionnelle à sa concentration.

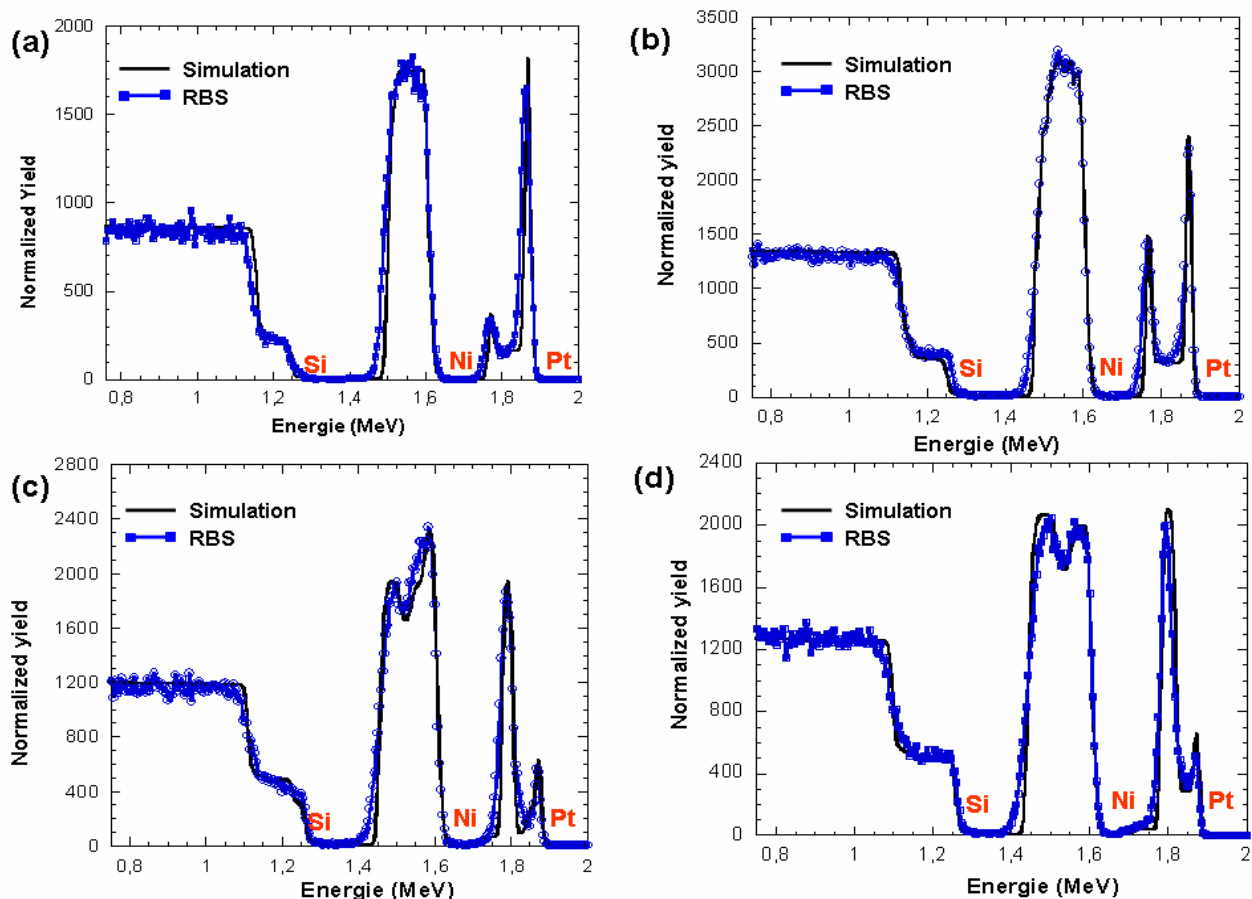


Figure 32 : Spectres RBS de Ni(5%Pt)/Si(100) après différents recuits correspondant à différentes étapes de siliciuration : (a) recuit à 230°C pendant 8 h, formation simultanée de Ni_2Si et NiSi en présence de nickel allié, (b) recuit à 230°C pendant 12 h, formation simultanée de Ni_2Si et NiSi en présence de nickel allié, (c) recuit à 245°C pendant 10 h, présence de Ni_2Si et NiSi et (d) recuit à 270°C pendant 14 h, présence de NiSi uniquement.

La figure 32(a) correspond à un recuit à 230°C pendant 8 heures : une partie du film de nickel allié (7 nm) est encore présente simultanément avec NiSi (10 nm) et Ni_2Si (45 nm). Cet échantillon a été caractérisé par MET (figure 31). Le signal du platine présente un pic important qui correspond à la couche Ni(Pt). La simulation avec Rump¹¹ indique une concentration de platine de 15% dans cette couche. L'intensité du signal du platine diminue fortement dans la phase Ni_2Si , cela correspond à une concentration du platine dans Ni_2Si inférieure à 1%, puis un second pic est présent correspondant au platine à l'interface $\text{Ni}_2\text{Si}/\text{NiSi}$. La meilleure simulation pour ce pic correspond à une couche de 2 nm de composition $(\text{Ni}_{0.95}\text{Pt}_{0.05})\text{Si}$, mais une simulation avec une couche très fine de platine pur est aussi envisageable. Par ailleurs, la concentration du platine dans la couche NiSi est inférieure à 0.5%. Or les phases NiSi et PtSi forment une solution solide en toute proportion ce qui est contraire à ce que nous observons, à savoir que le platine ne s'incorpore pas dans la phase NiSi, et ne permet pas d'expliquer l'accumulation du platine à l'interface.

Après un recuit à 230°C pendant 12 heures (figure 32(b)), le platine continue à s'accumuler dans le film de nickel allié (concentration moyenne $\approx 20\%Pt$) et la quantité de platine qui ségrège à l'interface Ni_2Si augmente (soit environ $10\%Pt$ sur une épaisseur de 4 nm de $NiSi$).

Après un recuit à 245°C pendant 10 heures (figure 32(c)), les phases $NiSi$ et Ni_2Si sont présentes tandis que le film de nickel allié est consommé totalement. Cette fois, nous observons que le platine est accumulé au milieu de la couche $NiSi$ ($7\%Pt$ sur une faible épaisseur), à l'interface $NiSi/Ni_2Si$ et en surface. Cette description a été validée par les simulations avec Rump.

Après un recuit à 320°C pendant 14 heures (figure 32(d)), $Ni(Pt)Si$ est la seule phase présente et nous observons une accumulation de Pt au milieu de la couche $Ni(Pt)Si$ et en surface.

Des mesures SIMS à basse énergie d'impact ont été réalisées pour mesurer la redistribution du platine après formation des siliciures de nickel. La figure 33 montre un exemple des profils SIMS en profondeur des éléments Ni, Si et Pt réalisé sur 50 nm de $Ni(5\%Pt)/Si$ recuit à 290°C pendant 1h. La présence simultanée de $NiSi$, Ni_2Si et du film $Ni(Pt)$ non consommé a été observée à nouveau par DRX.

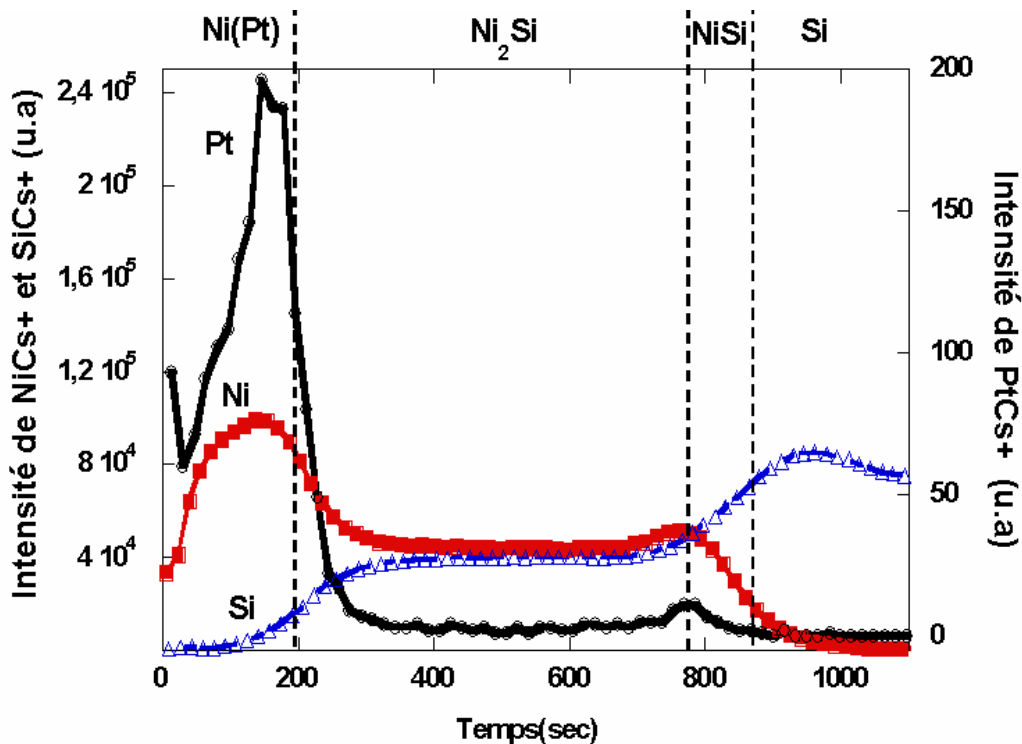


Figure 33 : Profils SIMS en profondeur des éléments $NiCs^+$, $SiCs^+$ et $PtCs^+$ réalisés sur un échantillon de 50 nm de $Ni(5\%Pt)/Si$ recuit 1h à 290°C. Cet analyse a été effectuée à basse énergie d'impact.

Ces mesures confirment les résultats de RBS et notamment le rejet du platine dans le film de nickel non consommé et l'accumulation du platine à l'interface $NiSi/Ni_2Si$.

Résumé

La réaction à l'état solide entre un film de nickel allié avec 5% de platine avec un substrat de silicium (100) a été caractérisée par DRX *in situ*, DSC, RBS et MET. La combinaison des résultats de toutes ces techniques expérimentales nous permet de tirer les conclusions suivantes :

- Une couche homogène se forme lors du dépôt à l'interface Ni(5%Pt)/Si.
- NiSi et Ni₂Si croissent simultanément en présence d'un film de nickel allié en Pt.
- Du platine est rejeté dans le film de nickel non consommé et ségrège à l'interface NiSi/Ni₂Si.
- A la fin de la formation de NiSi, le platine se trouve à la fois en surface et au milieu de la couche NiSi.
- Il apparaît deux pics en DSC qui correspondent à la formation de la phase Ni₂Si.
- En présence de platine, la cinétique de formation de la phase Ni₂Si est retardée.

B. Réaction d'un film de nickel allié avec 3% Pt à partir de la co-dépôt

Les techniques que nous avons utilisées jusqu'à maintenant pour caractériser les réactions à l'état solide, bien qu'à l'échelle nanométrique sont limitées à une ou à deux dimensions. Nous avons collaboré avec le GPM de Rouen dans le but de réaliser des expériences de sonde atomique tomographique (SAT). Cette technique est originale et permet d'avoir ainsi une caractérisation à trois dimensions. Tout d'abord, nous avons caractérisé l'échantillon après dépôt et ensuite après recuit 290°C pendant 1h.

B.1 Caractérisation après dépôt

Nous avons déposé 80 nm de nickel polycristallin contenant 3% de platine environ, par co-dépôt, à partir de cibles de nickel et de platine, sur un substrat de Si(100) dopé de type p (résistivité 0.01 Ω .cm) à la température ambiante. Le dépôt de Ni(Pt) a été fait simultanément sur i) un wafer de Si(100), ii) des plots cylindriques (100 microns de haut, 5 microns de diamètre) de Si(100). L'échantillon a été caractérisé par DRX et RRX en utilisant la géométrie Bragg-Brentano et une source de Cu K_{α} . Les analyses chimiques à une échelle fine ont été effectuées par SAT assistée par un laser pulsé. Pour cette étude, nous avons préparé des pointes avec un faisceau d'ions de 30 keV Ga⁺ focalisés (FIB). Un plot est micromanipulé et fixé sur une pointe d'inox avec de la laque d'argent. L'extrémité du plot est usinée en forme de pointe en conservant le film mince de nickel à l'apex. L'épaisseur de 80 nm du film de Ni(Pt) déposée est suffisante pour protéger la région d'interface contre les dégâts provoqués par l'implantation du Ga lors de la préparation. Rappelons à ce propos que la tomographie atomique repose sur

l'effet de champ qui est obtenu en amincissant l'échantillon sous la forme d'une fine pointe ($R = 50 \text{ nm}$) et en le portant à un potentiel électrique de plusieurs kilo-Volts.

La figure 34 montre le volume reconstruit de l'analyse par SAT de l'échantillon après dépôt, avec les distributions (a) du Ni, (b) du Si et (c) du Pt. La direction d'analyse est perpendiculaire au plan de l'interface. Nous observons la présence de quatre régions : la région 1 correspond au film de nickel allié à 3% de platine, la région 4 ne contient que du silicium et correspond au substrat et les régions 2 et 3 contiennent à la fois du nickel et du silicium.

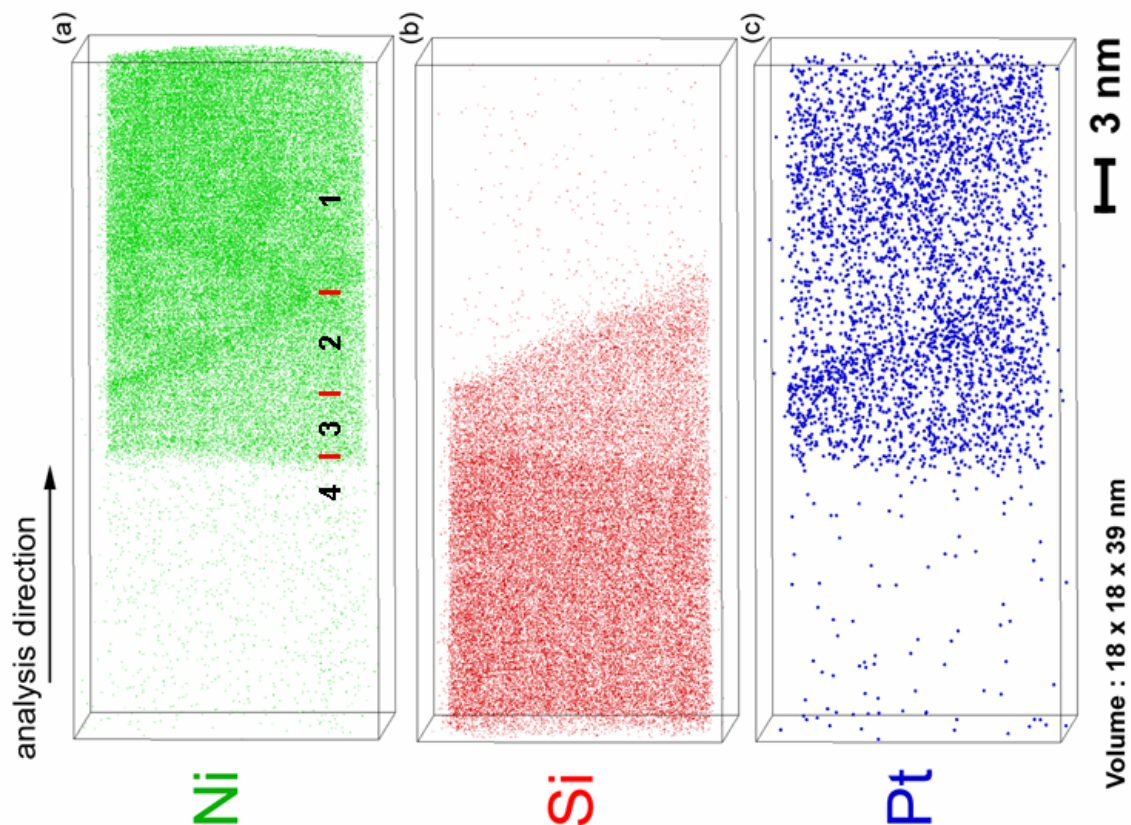


Figure 34 : Reconstruction en 3D d'un volume d'analyse de $18 \times 18 \times 39 \text{ nm}^3$ pour un film de Ni(3%Pt) co-déposé par pulvérisation sur Si(100) à 25°C (a) des atomes de nickel, (b) des atomes de silicium et (c) des atomes de platine².

L'analyse du volume reconstruit se poursuit par le tracé du profil intégral qui consiste à représenter un nombre cumulé d'atomes d'espèce i en fonction du nombre total cumulé d'atomes, dans un volume donné. Deux boîtes d'analyse, appelées A et B, ont été définies par rapport au volume d'analyse initial et sont schématisées sur la figure 35 (a). Les figures 35(b) et (c) montrent les profils intégraux du Pt, du Ni et du Si, respectivement dans la boîte A et dans la boîte B. Pour un élément donné, la pente de la droite permet de déterminer sa concentration. Les régions 1, 2, 3 et 4 sont identifiées par des pentes de 0.01, 0.31, 0.45, et 0.97

² Expérience réalisée par E. Cadel (GPM)

pour Si et avec des pentes de 0.96, 0.63, 0.50 et 0.03 pour Ni. Les régions 2 et 3 ont donc des compositions proches des phases NiSi (région 3) et Ni_2Si (région 2).

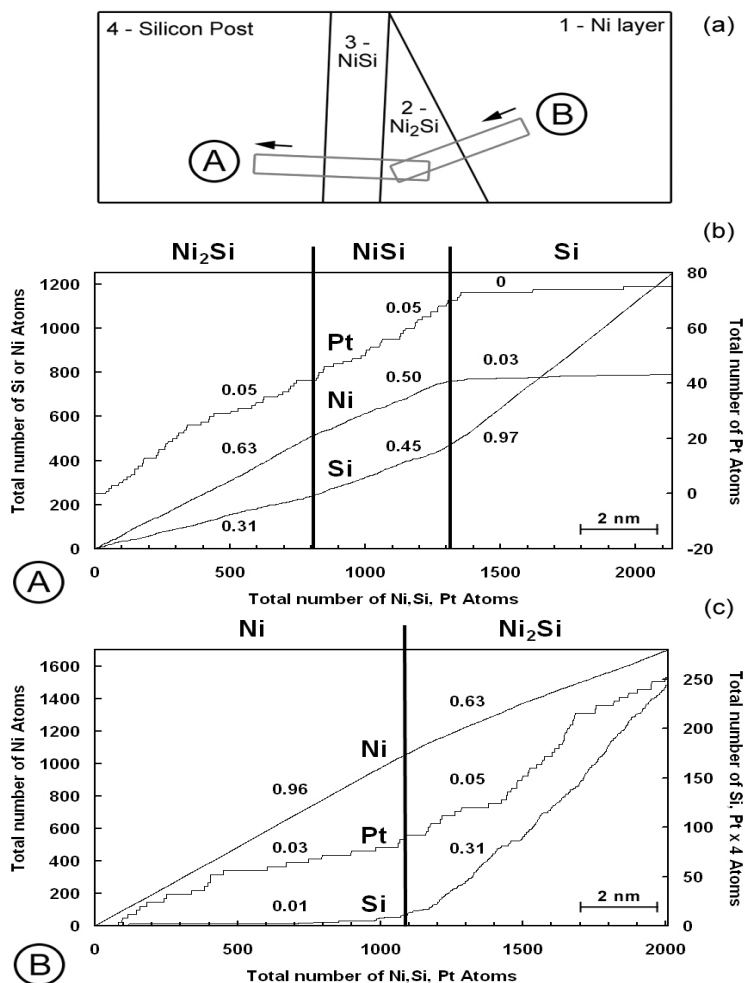


Figure 35 : (a) Schéma du volume de reconstruction avec la présence de 4 régions et deux boîtes d'analyse A et B. La boîte A est perpendiculaire à la surface du silicium (4/3) tandis que la boîte B est perpendiculaire à l'interface (2/1) inclinée (b) Profils intégraux du Ni, du Si et du Pt dans la boîte d'analyse A (c) Profils intégraux du Ni, du Si et du Pt dans la boîte d'analyse B.

La redistribution du platine est très complexe et le platine ne suit ni l'évolution du nickel ni celle du silicium comme le montrent les figures 35 (b) et (c).

Pour estimer les formes des régions 2 et 3, nous avons mesuré les concentrations locales de Ni dans des boîtes de 1 nm^3 et nous avons représenté les atomes appartenant à des intervalles de concentration locale de Ni respectivement égaux à i) 48-52 % ii) 52-64 % et iii) 64-70 % sur la figure 36. L'épaisseur de la région 3 (phase NiSi) est relativement constante de l'ordre de 2 nm tandis que pour la région 2 (précipité de Ni_2Si), l'épaisseur varie et l'interface prend une forme courbée.

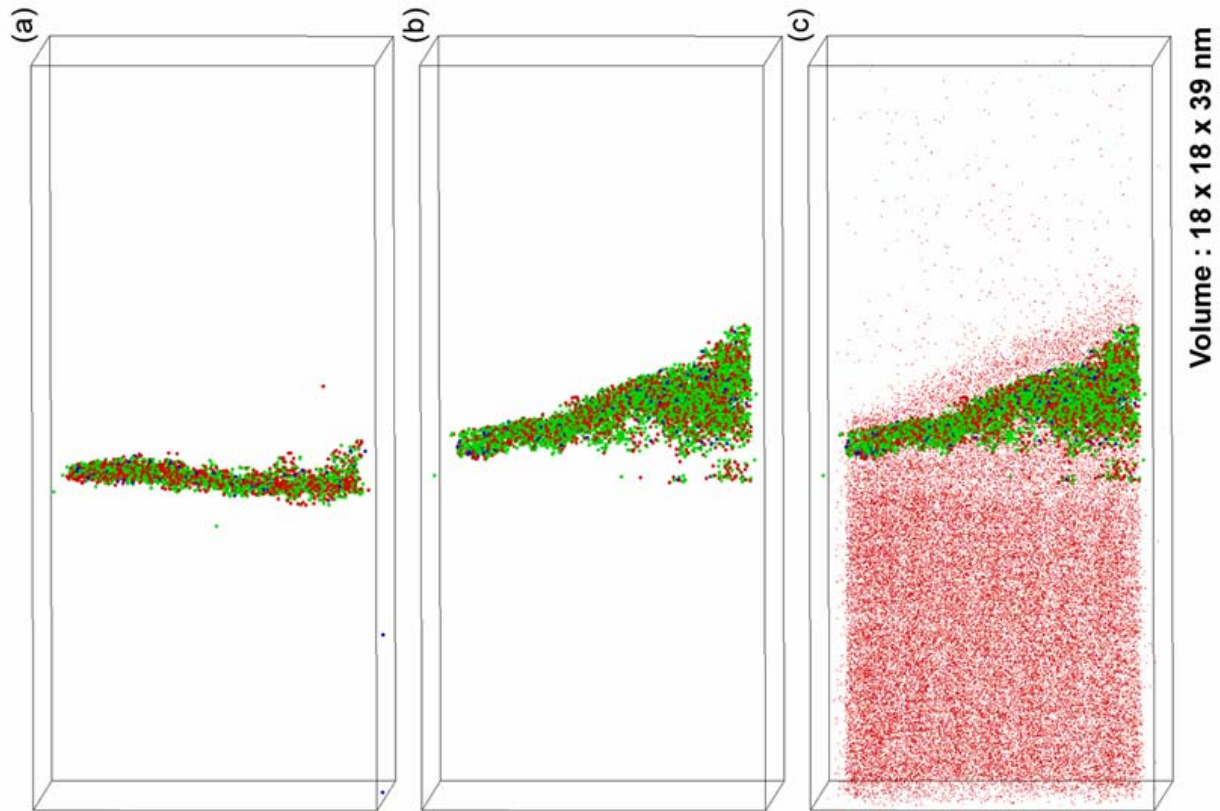


Figure 36 : Représentation en 3D de la présence des atomes de Ni (en vert) lorsqu'ils appartiennent à 3 intervalles de concentration locale de Ni: (a) 48-52 %, (b) 52-64 % et (c) 64-70 %. Les atomes de Si sont représentés en rouge.

En dépit de ces observations, nous n'avons pas pu déterminer la cristallinité des phases NiSi et Ni₂Si par DRX (figure 38 (a)). Malgré un long temps de comptage, aucune autre phase que le Ni n'a pu être détectée. Cela peut être dû au faible volume de ces phases par rapport à la limite de détection de la DRX. Cependant la présence de deux modulations a été mise en évidence par RRX (figure 38(b)): l'une caractérisant le film de nickel et l'autre la phase NiSi, d'une épaisseur de l'ordre de 2 nm, en bon accord avec les observations par SAT.

De même, l'image MET (figure 37) montre la présence d'une fine couche de NiSi à l'interface Ni(Pt)/Si, mais la présence de précipités de Ni₂Si n'a pas pu être mise en évidence. Cela est sans doute lié au fait que les zones d'analyse étaient différentes.

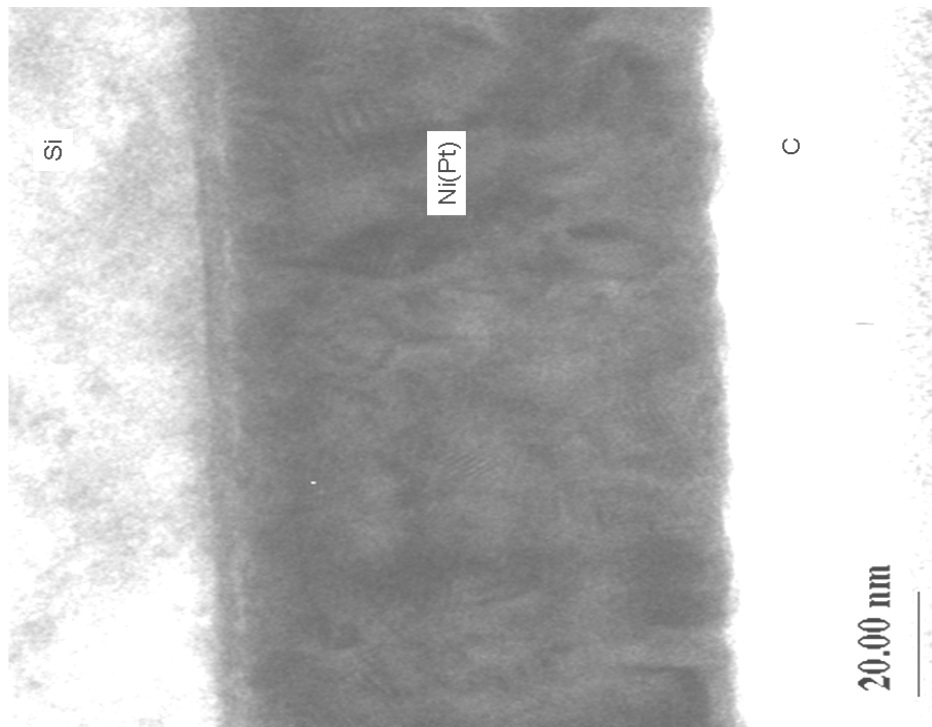


Figure 37 : Image d'une coupe transversale de MET de l'échantillon (même dépôt que l'échantillon préparé pour la SAT), après dépôt de 80 nm de Ni(3%Pt)/Si(100).

Ceci a été confirmé sur des profils EDX des éléments Ni, Si et Pt obtenus en faisant un scan à travers cette couche dans la direction normale à la surface de l'échantillon. Ils illustrent bien le fait que la distribution du platine n'est pas homogène (figure 38(c)). La présence de ces modulations de composition est également confirmée par l'apparition d'un pic dans le spectre de RRX (indiqué par une flèche dans la figure 38(b)). L'observation de ce pic typique d'une multicouche, montre de plus que ces modulations sont marquées et d'épaisseur constante sur de grandes zones.

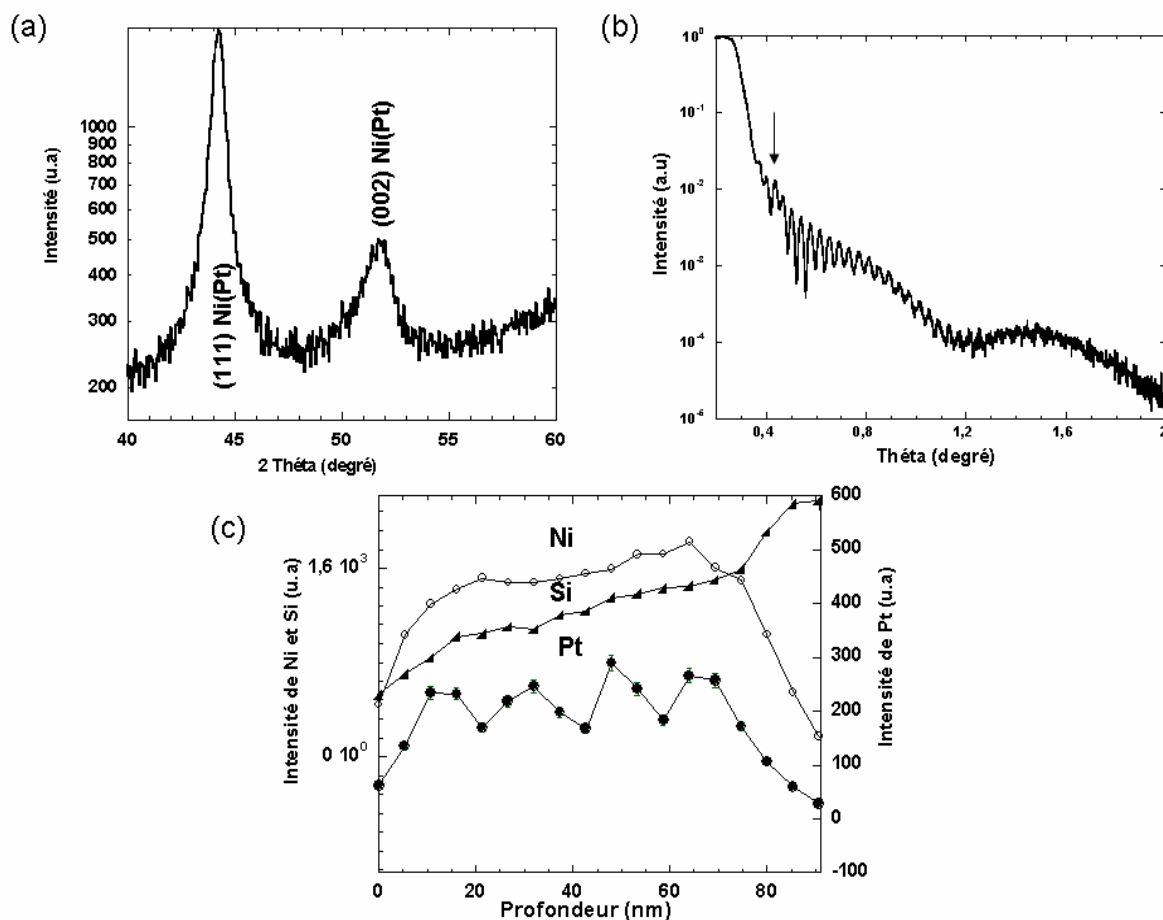


Figure 38 : Caractérisation de l'échantillon (même dépôt que l'échantillon préparé pour SAT), après dépôt (a) diagramme de DRX ($\lambda=1.54\text{\AA}$), (b) spectre de RRX ($\lambda=0.84\text{\AA}$ à ESRF), et (c) profils EDX des éléments Ni, Si et Pt.

Lors du co-dépôt du nickel et du platine, l'échantillon réalise une rotation de 2 tr/min et le temps de dépôt est de 2 min. Le temps total de dépôt du film de nickel allié correspond donc à 4 tours. Or les mesures de MET et d'EDX révèlent la présence de 4 couches avec de faibles concentrations en platine. La rotation du substrat est le seul facteur susceptible d'engendrer la formation d'une multicouche de nickel allié en platine avec différentes concentrations. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons déposé un film de nickel allié en platine d'épaisseur plus grande en faisant une rotation de l'échantillon de 1 tr/min pendant 3 min et 20 sec. Le spectre de RBS réalisé après dépôt est représenté sur la figure 39. Nous remarquons une modulation de la concentration du platine dans le film Ni(Pt) assez importante. D'après les simulations avec Rump, nous avons une multicouche de période Ni(8%Pt)/Ni(1%Pt) de 34 nm d'épaisseur environ.

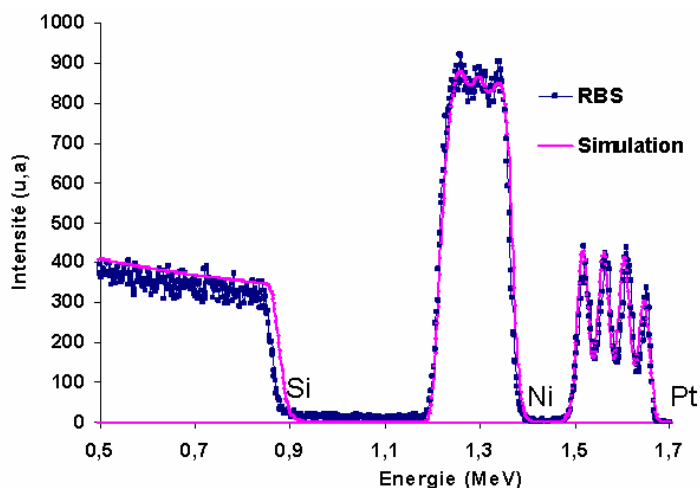


Figure 39 : Spectres RBS de Ni(Pt)/Si(100) après co-dépôt de nickel et platine d'environ 136 nm d'épaisseur.

B.2 Phases formées lors d'un recuit : DRX *in situ*

Nous avons caractérisé les phases se formant lors du recuit de l'échantillon ayant été obtenu par co-dépôt du Ni et du Pt et non par dépôt d'une cible déjà alliée. La figure 40 montre les diagrammes de DRX réalisés sur ce système (a) après différents recuits et (b) lors d'un recuit par paliers isothermes tous les 10°C entre 25 et 330°C.

Nous avons observé la présence de la phase NiSi avec une épaisseur constante et un précipité de la phase Ni₂Si après dépôt sans connaître leur état cristallin. Lorsque l'échantillon est soumis à un recuit à basse température avec une rampe de 12.5°C/min jusqu'à 250°C, nous observons des pics de DRX caractérisant les deux phases NiSi et Ni₂Si (figure 40(a)). Les deux phases restent présentes avec le film de nickel allié après un recuit à 250°C pendant 24 h. Cependant, lors du recuit « in situ » par paliers jusqu'à 330°C (figure 40(b)), nous n'observons que les pics de diffraction qui correspondent à la phase Ni₂Si ensuite NiSi : la croissance est séquentielle. Dans ce cas, les conditions d'acquisition des diagrammes sont différentes et le temps de comptage n'est sans doute pas suffisant pour mettre en évidence la présence de la phase NiSi plus tôt.

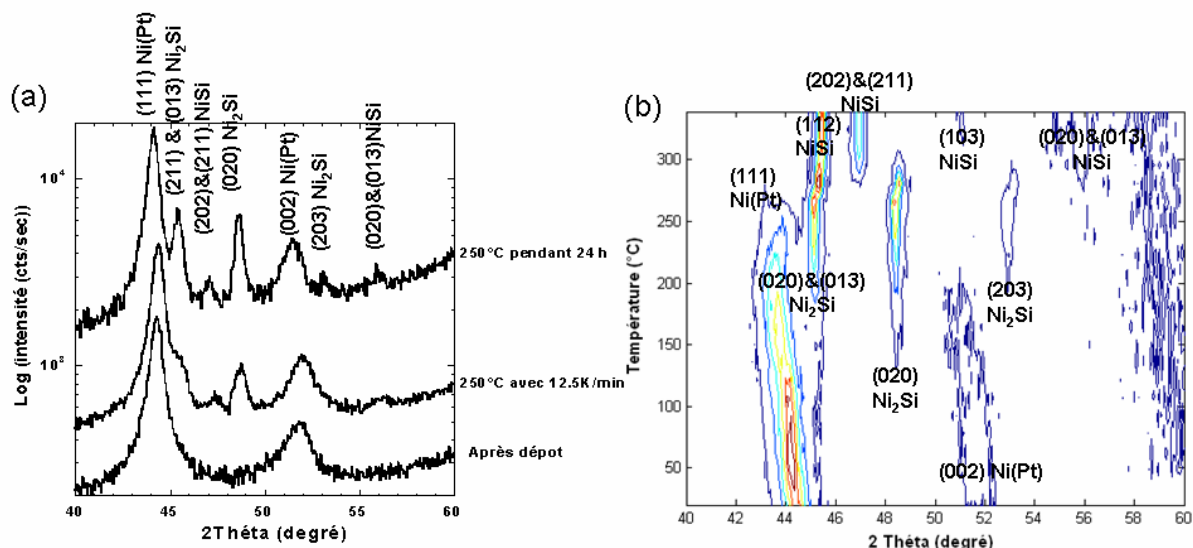


Figure 40 : Diagrammes de DRX en géométrie Bragg-Brentano ($\lambda = 1.54\text{\AA}$) réalisés sur 80 nm de Ni(5%Pt) déposé sur Si(100) à partir du co-dépôt de Ni et de Pt: (a) après dépôt, après recuit à 12.5°C/min jusqu'à 250°C et après un recuit isotherme à 250°C pendant 24 h, (b) lors d'un recuit par paliers isothermes tous les 10°C jusqu'à 330°C .

Nous confirmons cependant que la réaction des films de nickel allié avec 5% de platine à partir du co-dépôt de Ni et de Pt avec un substrat de Si(100), conduit à la croissance simultanée de Ni_2Si et NiSi en présence du film de nickel allié.

B.3 Recuit à 290°C pendant 1 heure : sonde atomique tomographique

L'objectif principal est de caractériser la formation des phases à l'échelle nanométrique après siliciuration par la sonde atomique tomographique (SAT). La SAT permet de déterminer la morphologie des interfaces à 3D et la redistribution du platine à l'échelle nanométrique. Nous avons réalisé un recuit isotherme à 290°C pendant 1 heure de l'échantillon initialement caractérisé (§ II.B.1) par SAT et DRX. La SAT à grand angle assistée par un laser femtoseconde est utilisée pour cette application, car elle permet d'analyser un volume plus grand ($60 \times 60 \times 100 \text{ nm}^3$) qu'une sonde classique sans perdre en résolution. La longueur d'onde du laser est de 1030 nm et la durée du pulse est de 350 fs.

La figure 41 montre une distribution des éléments Ni (a), Si (b) et Pt (c) dans les différentes phases présentes.

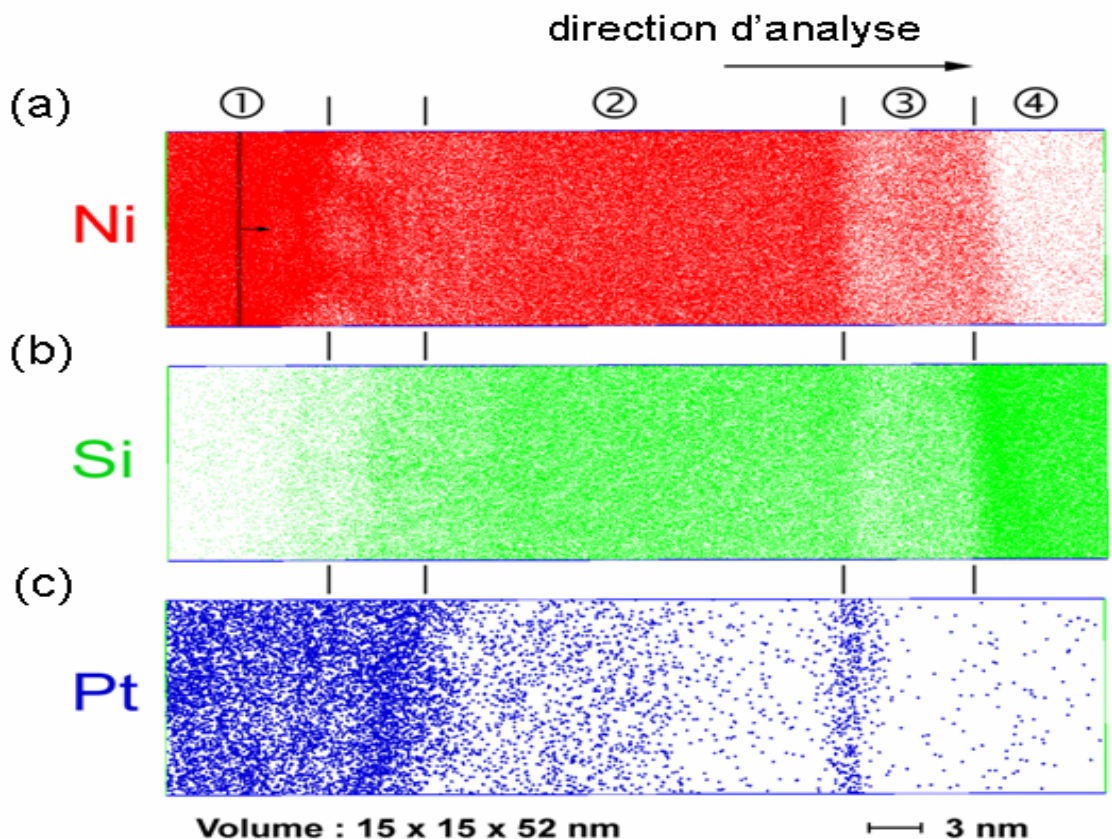


Figure 41 : Reconstruction en 3D par SAT à grand angle assistée par un laser femtoseconde de 80 nm Ni(5%Pt) déposé sur des plots de silicium (100) après recuit à 290°C pendant 1h. Le volume d'analyse est de 15x15x52 nm³ et la direction d'analyse est perpendiculaire aux interfaces : distribution des atomes (a) de Ni, (b) de Si et (c) de Pt³.

Nous avons observé par DRX la présence de deux phases NiSi et Ni₂Si. La figure 41 montre la présence de quatre régions : la première (①) contient du nickel avec une faible quantité de platine et pas de silicium, les deux régions ② et ③ contiennent un mélange de nickel et de silicium et la dernière région ④ correspond au substrat de silicium. Cependant, à partir de la figure 41, il est clair que les régions ② et ③ n'ont pas la même composition. Les profils de concentration en profondeur obtenus à partir de ces images révèlent que les phases NiSi et Ni₂Si se sont formées par diffusion réactive entre Ni(3%Pt) et le substrat de silicium (figure 42Figure 42).

Nous observons clairement que le platine est accumulé aux interfaces Ni_{1-x}Pt_x/Ni₂Si et Ni₂Si/NiSi. En effet, deux pics de concentration du platine sont observés, le premier s'étale sur une large zone (entre les régions ① et ②) alors que le deuxième pic est assez fin (entre les régions ② et ③). La concentration de platine dans la région ① est autour de 3% et présente de petites modulations de 0.5% d'amplitude. Entre les régions ① et ②, ② et ③, nous avons de

³ Expérience réalisée par O. Mirédin-Cojocar au GPM

zones d'interdiffusion, avec de forts gradients de concentration. Entre les deux régions ① et ②, nous observons un gradient de concentration du platine autour de la concentration maximale à l'interface (~6%). D'un côté, le gradient de concentration dans Ni_2Si est abrupt jusqu'à une concentration inférieure à 1% qui décroît ensuite jusqu'à une concentration quasiment nulle. De l'autre côté, la concentration décroît progressivement jusqu'au nickel allié. Les concentrations du Pt et du Ni dans Si sont très faibles, de l'ordre de 0.1%, ce qui correspond en fait au bruit de fond. Ceci est en accord avec les faibles solubilités du Pt^{12} et du Ni^{13} dans le silicium.

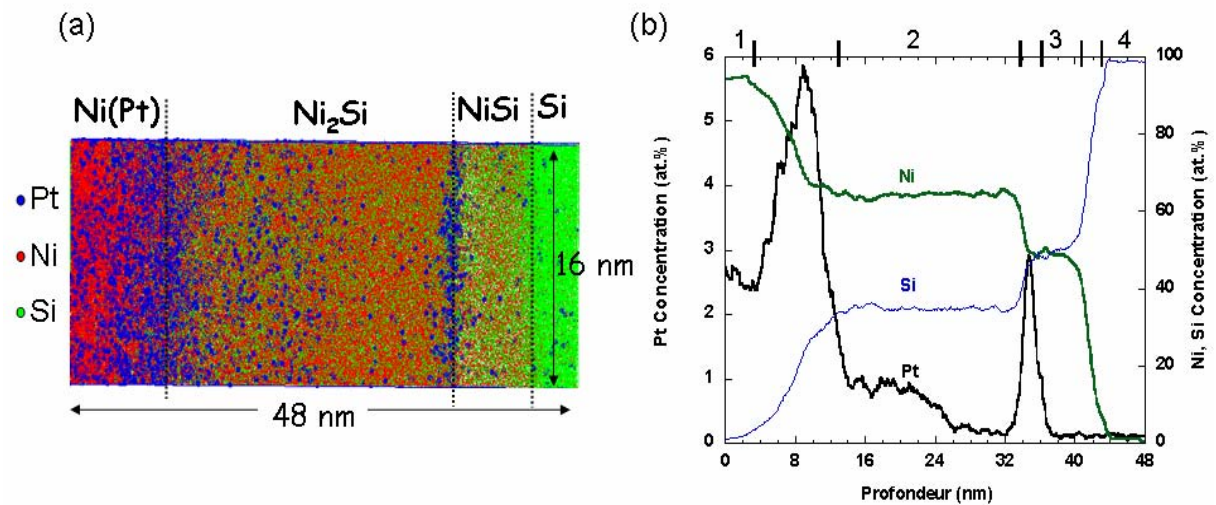


Figure 42 : (a) Reconstruction en 3D par SAT à grand angle assistée par un laser femtoseconde, de 80 nm $\text{Ni}(5\%\text{Pt})$ déposé sur des plots de silicium (100) après recuit à 290°C pendant 1h (b) Profils de concentration du nickel, du silicium et du platine à travers les différentes phases présentes. Les concentrations locales sont calculées pour de petites boîtes (de 0.1 nm d'épaisseur et 15 nm de largeur d'une zone perpendiculaire aux interfaces).

Résumé

La réaction entre un film de nickel contenant 3% de Pt et un substrat de Si monocristallin a été caractérisée pour la première fois par sonde atomique tomographique assistée par un laser femto seconde. Nous avons observé la formation de deux phases après dépôt à température ambiante. Une phase correspond à la composition de NiSi avec une épaisseur constante de 2 mm et l'autre correspond à la composition de Ni_2Si avec une interface courbée. L'ajout d'une faible quantité de platine entraîne la suppression des phases transitoires.

D'autre part, nous avons observé la présence d'une petite modulation de la concentration du Pt dans le film de Ni allié après co-dépôt. Ceci est lié à la rotation du porte échantillon lors de la co-dépôt.

Après recuit à 290°C pendant 1h, nous avons montré la croissance simultanée de NiSi et Ni_2Si en présence du film de Ni allié. Une accumulation de Pt près des interfaces $\text{Ni}(\text{Pt})/\text{Ni}_2\text{Si}$ et $\text{Ni}_2\text{Si}/\text{NiSi}$ est mise en évidence.

C. Réaction d'un film de nickel allié avec des différentes concentrations en Pt à partir du co-dépôt de Ni et Pt

Nous avons réalisé des échantillons de nickel allié avec différentes concentrations de platine à partir du co-dépôt de nickel et de platine sur un substrat monocristallin orienté (100). Lors de la préparation de ces échantillons, le substrat réalise une rotation de 7 tr/min. Les échantillons préparés sont décrits dans le tableau 1 :

Epaisseur	50 nm	50 nm	50 nm	50 nm	50 nm	50 nm
% Pt	0	4.5	8	44.5	68.5	87

Tableau 2 : Récapitulatif des échantillons de Ni allié en Pt sur Si(100) préparés par co-dépôt

Ces échantillons ont été caractérisés principalement par DRX *in situ* pour déterminer la séquence des phases formées. D'une part, nous avons réalisé des expériences de DRX *in situ* lors de recuits isochrones à 180 K/min sur une ligne synchrotron à Brookhaven (NY) en collaboration avec C. Lavoie. D'autre part, nous avons réalisé des mesures de DRX *in situ* au laboratoire lors de recuits par palier à basse température. La figure 43 illustre une comparaison entre trois systèmes lors d'un recuit par paliers tous les 10°C entre 200°C et 350°C et en enregistrant chaque diagramme de DRX pendant 1 heure : (a) 50 nm de Ni déposé sur le silicium (100), (b) 50 nm de Ni allié avec 4.5% de Pt déposé sur le silicium (100) et (c) 50 nm de Ni allié avec 8% de Pt déposé sur le silicium (100).

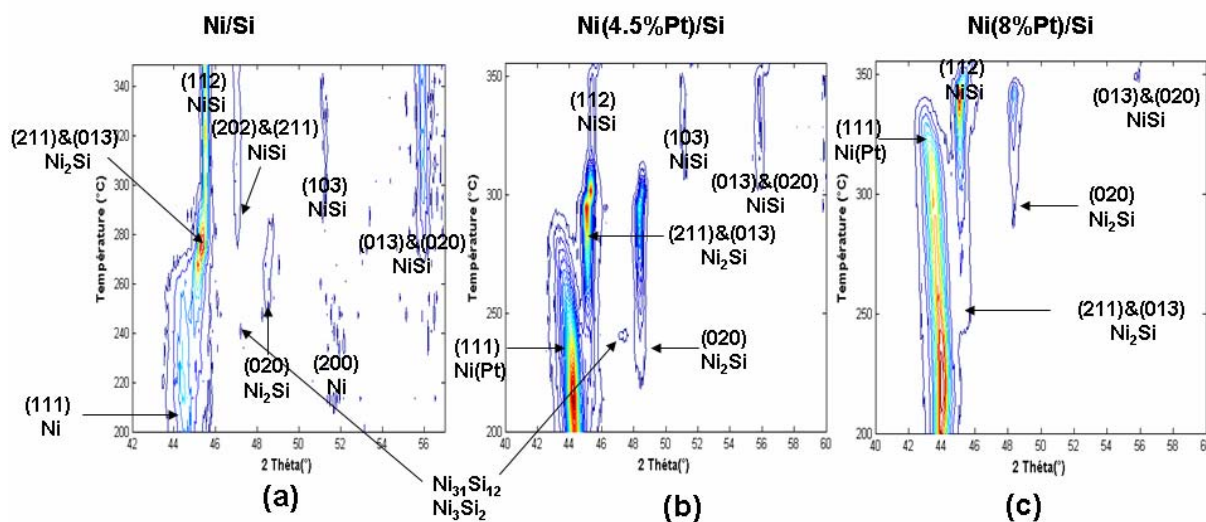


Figure 43 : Diagrammes de DRX *in situ* lors d'un recuit par paliers tous les 10°C entre 200°C et 355°C avec ($\lambda=1.54\text{\AA}$) sur (a) 50 nm Ni/Si(100), (b) 50 nm Ni(4,5%Pt)/Si(100) et (c) 50 nm Ni(8%Pt)/Si(100), ces échantillons ont été préparés par co-dépôt du Ni et du Pt sur un substrat de Si(100) par pulvérisation cathodique.

Pour ces trois alliages de Ni(Pt), la phase Ni_2Si est la première phase qui se forme. Ensuite, nous observons la formation et la disparition très rapides de la phase $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ (ou Ni_3Si_2) dans

le cas du nickel pur et allié à 4.5% de platine (figure 43(b)). Cette phase n'est pas observée lors de la réaction d'un film de nickel allié à 8% de Pt. La croissance de la phase Ni_2Si continue jusqu'à la consommation du film de nickel ou de nickel allié. Quand le film déposé est consommé totalement, la phase NiSi commence à croître par la transformation de Ni_2Si (figure 43 et figure 44). Nous remarquons que l'ajout de platine retarde la consommation du film déposé, c'est-à-dire qu'il retarde la cinétique de formation de la phase Ni_2Si .

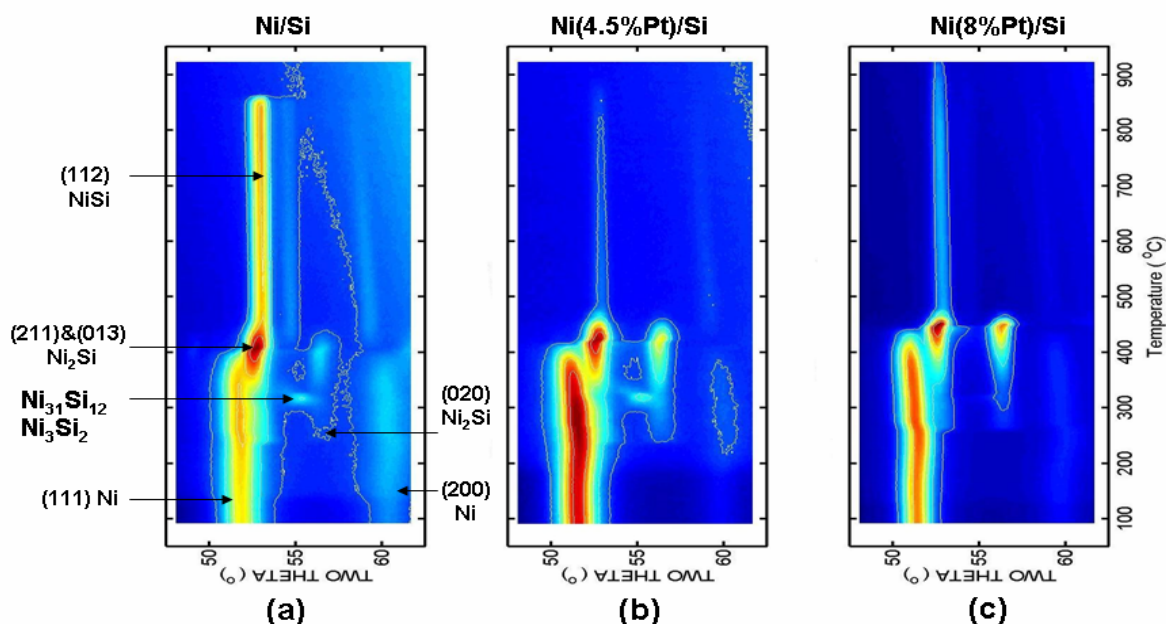


Figure 44 : Diagrammes de DRX in situ lors d'un recuit isochrone avec une rampe de 180°C/min jusqu'à 900°C ($\lambda=1.77\text{\AA}$) avec (a) 50 nm Ni/Si(100), (b) 50 nm Ni(4,5%Pt)/Si(100) et (c) 50 nm Ni(8%Pt)/Si(100).

Nous remarquons que l'ajout de 8% de platine dans le film de nickel entraîne la suppression des phases transitoires. Lavoie *et al*¹⁰ ont aussi observé ce comportement lors de l'ajout d'éléments d'alliages.

Jusqu'à maintenant, nous avons déterminé la séquence des siliciures de nickel pur et en présence d'une petite quantité de platine. Nous avons aussi étudié la nature et la séquence des siliciures de platine pur où Pt_2Si et PtSi sont les seules phases qui se forment lors de la réaction d'un film de platine avec un substrat de silicium. Maintenant, nous souhaitons connaître les phases qui se forment dans le système ternaire Ni-Pt-Si pour de fortes concentrations de platine.

Pour cela, nous avons préparé trois films minces de nickel allié avec des fortes concentrations de platine (44,5 ; 68,5 et 87%). La figure 45 montre la succession des diagrammes de DRX in situ lors d'un recuit par paliers isothermes tous les 10°C entre 200 et 350°C avec 50 nm de : (a) Ni(44.5%Pt)/Si(100), (b) Ni(68.5%Pt)/Si(100) et (c) Ni(87%Pt)/Si(100).

Nous observons la formation de la phase $(\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x)_3\text{Si}$ lors de la réaction des trois systèmes avec le silicium. Lors de la réaction de $\text{Ni}(44.5\%\text{Pt})$ et $\text{Ni}(68.5\%\text{Pt})$ avec un substrat de silicium, nous n'observons la présence que de deux phases $(\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x)_3\text{Si}$ et $(\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x)\text{Si}$. $(\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x)_3\text{Si}$ est la première phase qui se forme suivie de la phase $(\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x)\text{Si}$ lorsque l'alliage déposé est consommé.

En revanche, quand la concentration est très importante comme avec $\text{Ni}(87\%\text{Pt})/\text{Si}$ (figure 45(c)), la première phase qui se forme est $(\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x)_2\text{Si}$ suivie de $(\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x)_3\text{Si}$ tandis que $(\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x)\text{Si}$ commence à se former lorsque l'alliage déposé est consommé. Cette dernière phase croît donc par la consommation des deux phases précédemment formées.

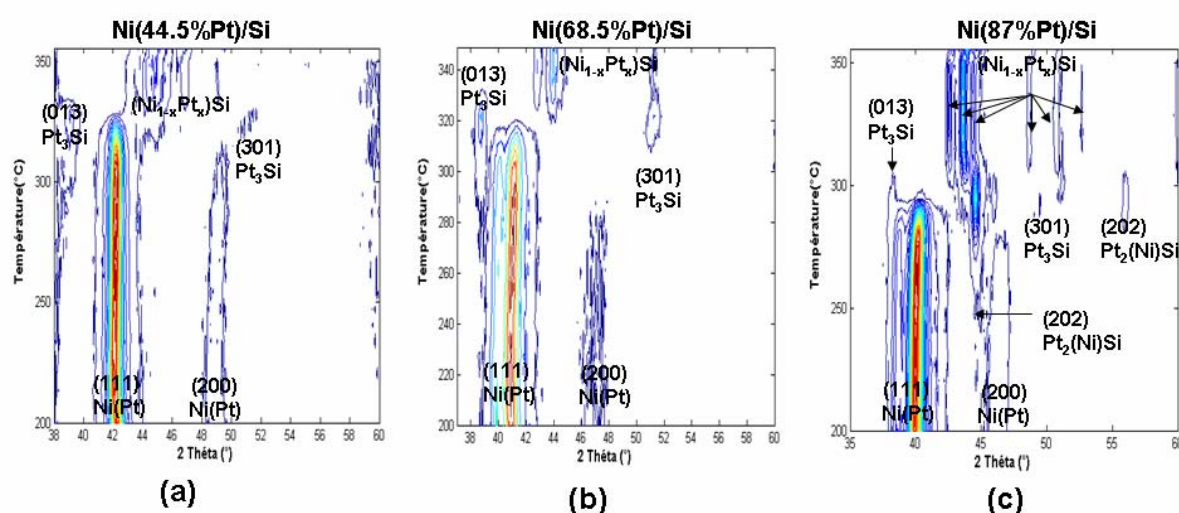


Figure 45 : Diagrammes de DRX in situ lors d'un recuit par paliers isothermes tous les 10°C entre 200°C et 350°C (avec $\lambda=1.54\text{\AA}$) sur 50 nm de (a) $\text{Ni}(44.5\%\text{Pt})/\text{Si}(100)$, (b) $\text{Ni}(68.5\%\text{Pt})/\text{Si}(100)$ et (c) $\text{Ni}(87\%\text{Pt})/\text{Si}(100)$.

L'évolution des trois systèmes à haute température a aussi été caractérisée par DRX in situ lors d'un recuit isochrone à 180 K/min entre 100 et 900°C (figure 46). Jusqu'à la consommation complète de film de nickel allié, nous observons la formation des mêmes phases que celles observées lors du recuit par paliers (figure 45) sauf dans le cas de nickel allié à 87% de platine. Dans ce cas (figure 46(c)), nous n'observons pas de pics de DRX de la phase $(\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Si}$, alors que lors du recuit par paliers (figure 45(c)) nous observons la formation de la phase $(\text{Pt}(\text{Ni}))_2\text{Si}$ en même temps que la phase $(\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Si}$. Les expériences de DRX in situ lors d'une rampe rapide (180 K/min) ont été réalisées en utilisant la géométrie Seeman-Bohlin alors qu'au laboratoire, nous avons utilisé la géométrie Bragg-Brentano, ce qui peut expliquer l'absence de pics pour certaines phases si celles-ci sont texturées.

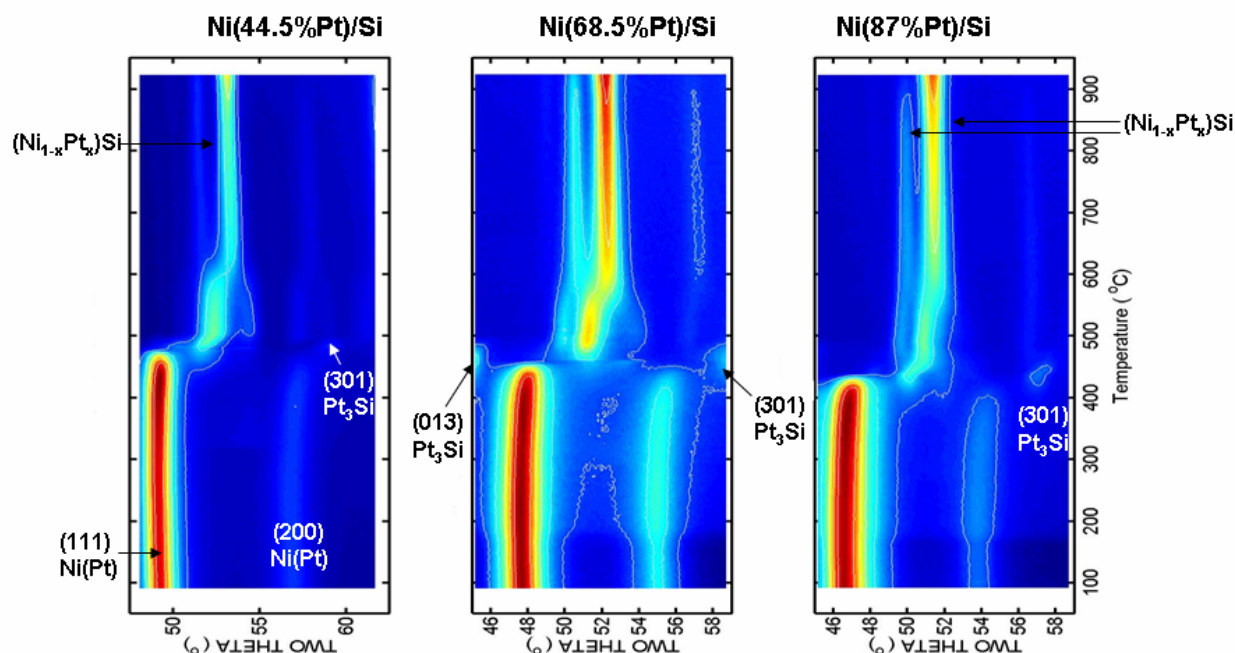


Figure 46 : Diagrammes de DRX *in situ* lors d'un recuit isochrone avec 180°C/min jusqu'à 900°C (avec $\lambda=1.77\text{\AA}$) sur 50 nm de (a) Ni(44.5)Si(100), (b) Ni(68.5%Pt)/Si(100) et (c) Ni(87%Pt)/Si(100).

A haute température, nous observons la formation d'un alliage $(\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x)\text{Si}$, car NiSi et PtSi ont la même structure avec des paramètres de maille assez proches.

III. Réaction d'un film mince de nickel allié en Pd à partir d'une cible

$\text{Ni}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}$: Ni(Pd)/Si(100)

III.1 Mesures par DRX *in situ*

L'ajout de 5% de Pd dans un film mince de Ni permet aussi de stabiliser la phase NiSi à haute température. Les éléments d'alliages (Pt, Pd) jouent le même rôle sur les mécanismes de croissance des siliciures de Ni à haute température. Il est intéressant d'étudier leurs comportements sur la formation des siliciures de Ni à basse température. Dans les paragraphes précédents, nous avons étudié l'influence de l'ajout du platine sur les mécanismes de formation des siliciures de nickel ainsi que la redistribution du platine au cours de la croissance des siliciures de nickel. Ici, nous présentons des résultats obtenus sur la réaction à l'état solide entre un film de nickel contenant 5% du Pd avec un substrat de silicium monocristallin orienté (100). Nous avons déposé 50 nm de nickel allié en 5% de Pd sur un substrat de silicium par pulvérisation cathodique. Ensuite, nous avons suivi la séquence de la formation des phases par DRX *in situ*. La figure 47 montre deux représentations des diagrammes de DRX *in situ* lors d'un recuit isotherme à deux températures (a) $T=230^\circ\text{C}$ et (b) $T=210^\circ\text{C}$.

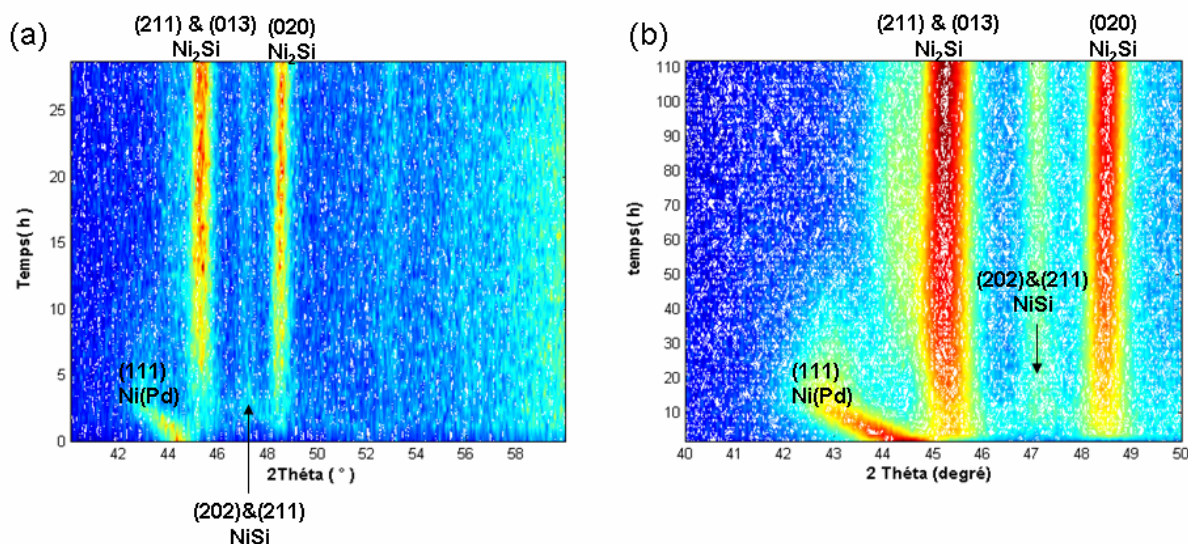


Figure 47 : Diagrammes de DRX *in situ* lors des recuits isothermes à basse température de 50 nm de Ni(5%Pd)/Si(100) (a) à 230°C et (b) à 210°C.

D'après ces diagrammes, nous remarquons clairement une formation simultanée de NiSi et Ni₂Si en présence du film de nickel allié en palladium. De plus, nous n'avons pas observé la formation des phases transitoires comme Ni₃Si₂ et Ni₃₁Si₁₂. L'ajout d'une faible quantité de Pd dans le film de nickel entraîne donc la suppression des phases transitoires comme pour l'ajout de Pt. Cela confirme les résultats obtenus par Lavoie et al¹⁰.

III.2 Redistribution du palladium

Lors de la formation des siliciures de nickel, les interfaces se déplacent et le palladium est redistribué dans les différentes phases et aux interfaces. Lors des mesures de DRX *in situ*, nous pouvons mesurer la concentration du palladium dans le film de nickel allié à partir de la loi de Vegard, car le Ni et le Pd forment une solution solide en toute proportion.

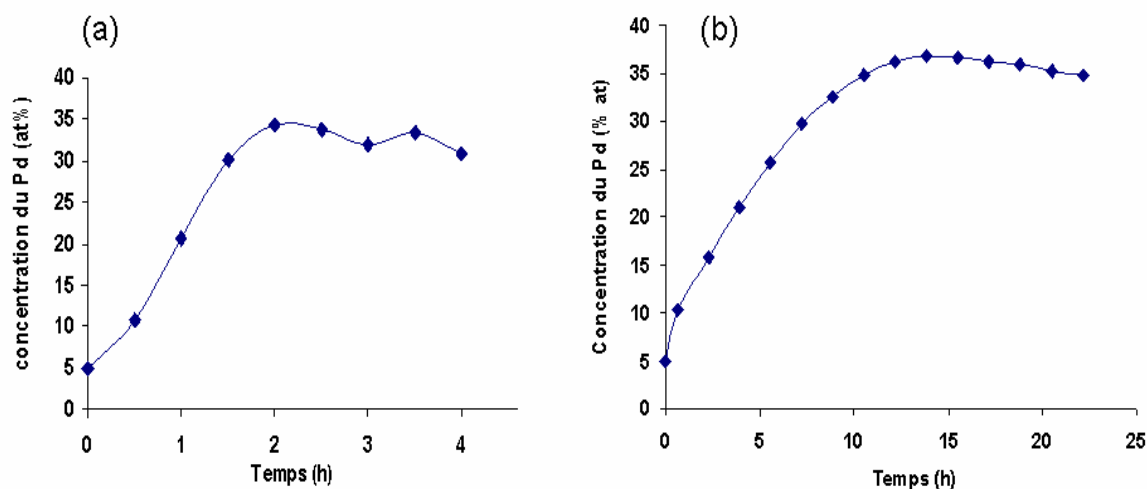


Figure 48 : Concentration du Pd dans le film de nickel allié non consommé en fonction du temps à partir des mesures de DRX *in situ* lors des recuits isothermes (a) à 230°C et (b) à 210°C en fonction du temps de recuit.

Ces figures confirment le rejet du Pd lors de la croissance des siliciures de nickel, avec une saturation à 35% en Pd. Ce rejet est sans doute lié aussi à la différence de solubilité et à la diffusion du Pd dans les différentes phases.

Résumé

Les mécanismes de croissance des siliciures de nickel allié en Pd sont très proches de ceux des siliciures alliés en Pt, notamment la croissance simultanée de Ni_2Si et NiSi et le rejet de l'élément d'alliage.

IV. Redistribution de l'arsenic lors de la siliciuration

Dans cette partie, nous présenterons les mesures de la redistribution de l'arsenic après la formation de la phase NiSi et l'optimisation des conditions d'analyse de la spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) pour ces mesures. Nous présenterons aussi l'influence de la température sur la redistribution de l'arsenic après la formation de la phase NiSi .

A. Caractérisation structurale et électrique de la phase NiSi

Tout d'abord, nous avons implanté l'arsenic dans le $\text{Si}(100)$ avec une énergie de 7 keV, puis un traitement thermique a été réalisé à 1050°C pendant 30 sec par RTP pour former une jonction n^+/p dans le substrat. La plaquette de silicium a ensuite subi une attaque chimique d'une minute dans l'acide fluorhydrique (HF) dilué à 5% afin d'éliminer la couche d'oxyde natif. Une couche de nickel (8 nm) a alors été déposée par pulvérisation sur le substrat. Enfin, l'échantillon a subi différents recuits thermiques rapides (RTP) à 400, 450, 500, 550, 600 et 650°C pendant 30 s pour former NiSi .

La caractérisation par DRX de tous les échantillons, après chaque recuit RTP (jusqu'à 650°C), montre que NiSi est dans tous les cas, la seule phase formée (figure 49 (a)).

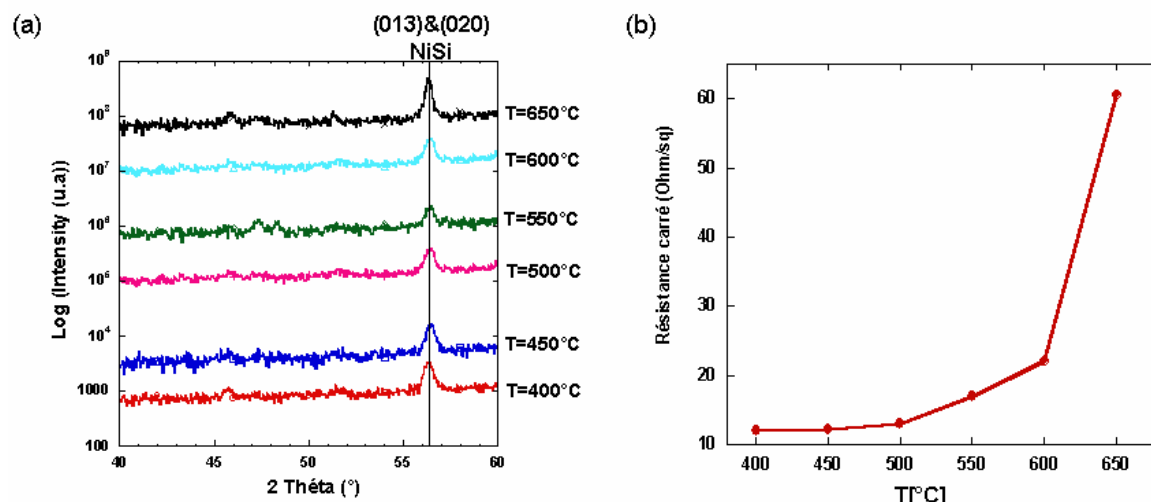


Figure 49 : (a) Diagrammes de DRX *ex situ* en géométrie Bragg-Brentano ($\lambda=1.54\text{\AA}$) après chaque recuit RTP et (b) variation de la résistance carrée en fonction de la température de recuit (mesures *ex situ*).

Nous remarquons que le film de NiSi est texturé suivant une seule orientation (013) ou (020), quelle que soit la température de recuit. La figure 49(b) présente les mesures *ex situ* de la résistance carrée en fonction de la température de recuit RTP. La résistance carrée de la couche NiSi augmente avec la température, sans transformation de cette phase en une autre phase plus résistive, ni changement de texture (figure 49(a)). Cette augmentation de résistance carrée est en fait liée aux modifications morphologiques de la couche NiSi.

B. Morphologie de surface et d'interface

Les techniques de caractérisation de la morphologie de surface et d'interface sont diverses : la microscopie à force atomique (AFM : Atomic Force Microscope) mesure la rugosité de surface tandis que la réflectivité des rayons X nous informe sur la rugosité d'interface et de surface. Nous avons utilisé ces deux techniques d'analyse sur les échantillons recuits aux différentes températures. La figure 50(a) montre les spectres de RRX *ex situ*. Plus les modulations sont intenses, plus les interfaces sont planes. Lorsqu'on augmente la température, les modulations observées deviennent moins intenses, ce qui signifie que la rugosité augmente avec la température. Cela est en accord avec l'augmentation de la résistance carrée à partir de 600°C, ainsi qu'avec les mesures de RMS (Root Mean Square) obtenues avec l'AFM qui ont confirmé l'augmentation de la rugosité de surface de la couche NiSi à haute température (figure 50(b)). Nous observons une très nette transition de morphologie et de rugosité entre les recuits pour des températures inférieures à 550°C et ceux pour des températures supérieures (respectivement 600°C et 650°C). L'augmentation de la rugosité est donc liée au changement de la morphologie avec la température. Ceci est en accord avec le phénomène d'agglomération qui a lieu à ces températures.

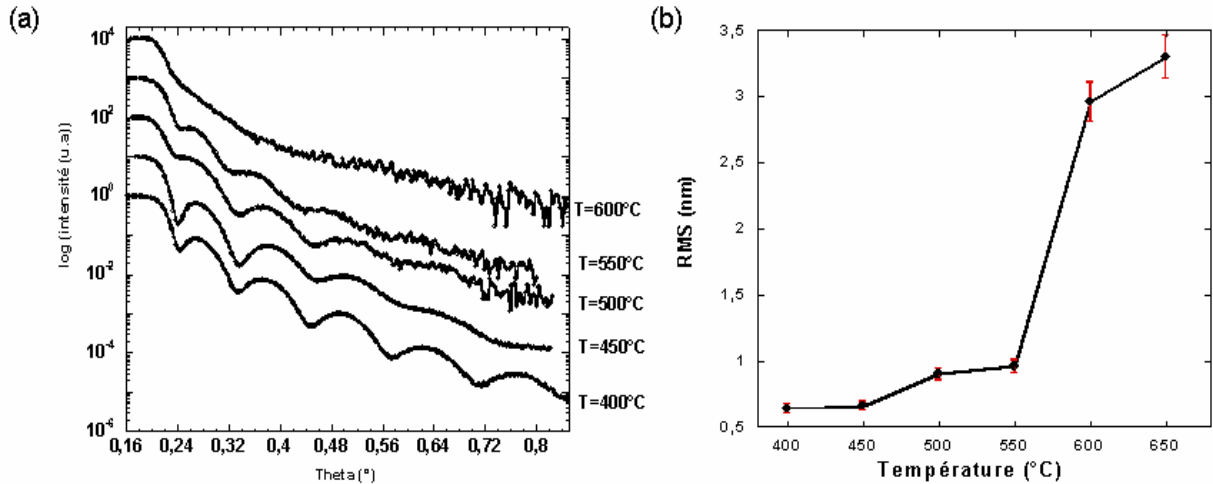


Figure 50 : (a) Spectres de RRX *ex situ* réalisés à l'ESRF ($\lambda = 0.84 \text{ \AA}$) après différentes températures de recuit et (b) RMS déduits à partir des images d'AFM en fonction de la température de recuit.

Il faut remarquer que la RRX *ex situ* nous a permis de déterminer l'évolution de l'agglomération en fonction de la température de recuit. La cinétique de l'agglomération de NiSi pourra donc être étudiée en utilisant la RRX *in situ*.

Nous pouvons conclure de ces expériences que l'agglomération de la phase NiSi commence à partir de 550°C. En formant des îlots, cela augmente la résistance de contact, ce qui limite l'utilisation de cette phase en microélectronique.

Maintenant, nous allons regarder la morphologie de la couche NiSi à des températures inférieures à 550°C par microscopie électronique en transmission, les figures 51(a) et (b) montrent une comparaison de deux images de deux recuits à 400°C (a) et à 500°C (b). Après un recuit à 400°C, nous remarquons que la couche NiSi est relativement homogène, avec une interface plane. Par contre, à 500°C, la couche NiSi est rugueuse, en effet, l'agglomération de la couche NiSi débute. Cette agglomération traduite par une augmentation de la rugosité confirme les spectres de RRX (figure 50 (a)) et de résistivité (figure 50(b)).

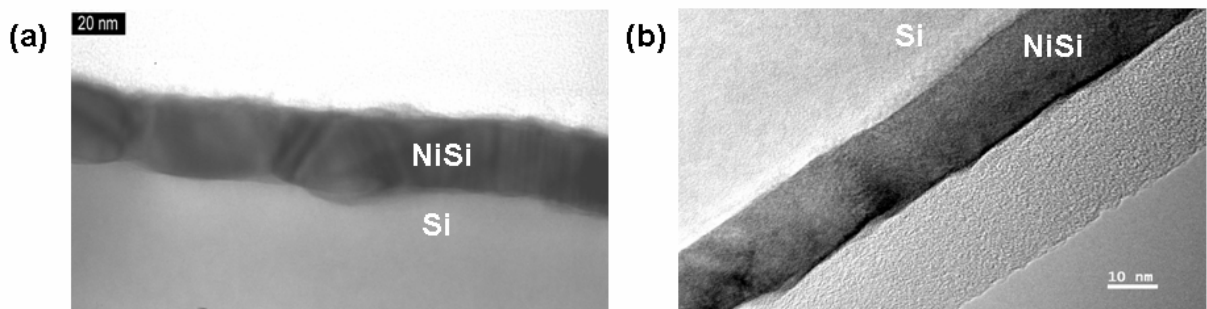


Figure 51 : Images de MET en coupe transversale après siliciuration d'une couche de 8 nm de Ni/Si(100) (a) à 400°C et (b) à 500°C.

C. Redistribution de l'arsenic après RTP à 500°C

La spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) est incontournable pour l'analyse compositionnelle et dimensionnelle des dopants. Actuellement, la réduction continue des dimensions des composants pour la microélectronique conduit à l'utilisation de zones dopées à fort gradient de concentration sur une très faible profondeur. Nous avons utilisé le SIMS pour mesurer les profils des éléments en fonction de la profondeur de l'échantillon. Le faisceau d'ions primaires utilisé est composé des ions positifs de césium Cs^+ , il bombarde une surface d'analyse typiquement de $200 \times 200 \mu\text{m}^2$. Lors de ces expériences, nous avons analysé les ions positifs combinés MCs^+ et MCs_2^+ comme ions secondaires pour réduire les effets de matrice^{14,15,16} ainsi que le problème de recouvrement de masse. Le signal de Cs_2^+ est utilisé comme un signal de quantification de la matrice, ainsi les profils en profondeur des molécules d'arsenic AsCs_2^+ sont normalisés point par point par le signal de Cs_2^+ .

Le SIMS analyse directement les ions produits après érosion et nous donne un nombre de coups par seconde en fonction du temps. Si la vitesse de pulvérisation est constante, il est possible de transformer l'échelle des temps en échelle des profondeurs. La vitesse d'abrasion varie selon la densité et la nature chimique des couches abrasées, elle doit être mesurée pour chaque milieu traversé. Il est donc nécessaire de calibrer l'instrument en utilisant des dépôts d'épaisseur connue ou en mesurant la profondeur des cratères par des méthodes optiques (interférométrie) ou mécaniques. Pour nos échantillons où deux types de matrice sont présents (NiSi et Si), il n'est pas possible d'avoir une échelle des profondeurs unique. Nous avons donc calibré le taux d'érosion dans NiSi et nous l'avons appliqué à tous les spectres.

La calibration en profondeur a été réalisée avec un échantillon de référence contenant cinq couches minces de delta dopage dans le Si séparées par 5 nm d'une couche de silicium. Par exemple, la vitesse d'érosion dans le silicium est de 0.7 \AA/sec pour 53° d'angle d'incidence et 1 keV et d'énergie d'impact. La vitesse d'érosion pouvant être différente entre NiSi et Si, nous avons évalué celle-ci dans la phase NiSi par une mesure de la profondeur de cratère en arrêtant la pulvérisation avant d'arriver à l'interface NiSi/Si.

La calibration en concentration des profils de l'arsenic est effectuée avec un échantillon étalon de silicium dopé en arsenic. Par exemple, le facteur de sensibilité relative (RSF) pour des conditions d'analyse de 53° d'angle d'incidence et 1 keV d'énergie d'impact est :

$$\text{RSF} (\text{AsCs}_2^+/\text{Cs}_2^+) = 4.72 \cdot 10^{23} \text{ at/cm}^3$$

La figure 52 montre les profils des intensités mesurées pour les éléments qui constituent les échantillons après calibration des profils SIMS en concentration et en profondeur : (a)

silicium dopé en arsenic et recuit à 1050°C par RTP (avant le dépôt de nickel) et (b) même échantillon après dépôt de nickel et recuit à 500°C. La concentration de l'arsenic est notée sur le second axe des ordonnées. L'implantation de l'arsenic dans le silicium conduit à une distribution gaussienne de l'arsenic dans ce dernier. Lors d'un recuit à haute température, l'arsenic diffuse et devient actif en se plaçant sur les positions substitutionnelles. Après diffusion, le profil de l'arsenic forme une jonction, de concentration relativement homogène sur une profondeur de 20 nm environ (figure 52(a)).

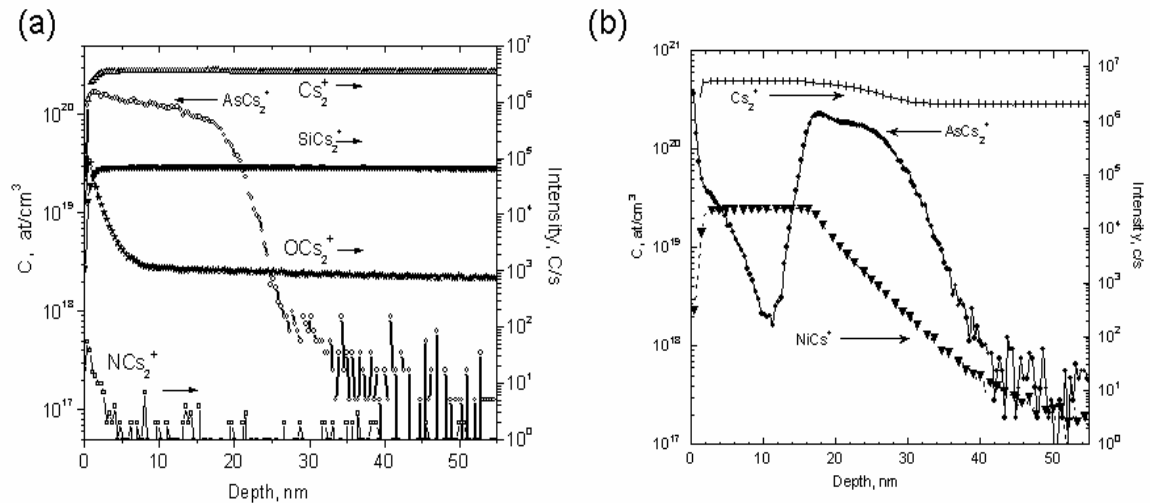


Figure 52 : Profils SIMS en profondeur représentés avec une double échelle des ordonnées, avec à gauche la concentration de AsCs_2^+ et à droite l'intensité des éléments pour des conditions d'analyse de 1 keV d'énergie d'impact et 47° d'angle d'incidence : (a) silicium dopé en arsenic après RTP à 1050°C et avant le dépôt du Ni (b) même échantillon après dépôt du Ni et recuit par RTP à 500°C.

Après dépôt du Ni et recuit RTP à 500°C, la phase NiSi est formée et l'arsenic est redistribué lors de la croissance des siliciures. D'après la figure 52, nous observons que la distribution de l'arsenic dans la « structure » NiSi/Si est non homogène et contient six régions différentes :

Région 1 (0-2 nm) : les signaux des différents éléments sont très différents à la surface. La concentration de l'arsenic est élevée à la surface et associée à un changement des intensités de tous les ions. Cela est sans doute lié aux impuretés adsorbées à la surface : la surface peut aussi être considérée comme une matrice spécifique. Nous serons donc très prudents en analysant les signaux de surface, car ils résultent probablement d'un artefact du SIMS dû à la présence de cette matrice « surfacique ».

Région 2 (2-10 nm) : la concentration à 3 nm de la surface est assez importante et décroît ensuite.

Région 3 (10-12 nm) : dans cette zone, la concentration de l'arsenic est faible.

Région 4 (12-20 nm) : cette région contient une partie de la phase NiSi et le Si où l'arsenic présente un pic vers 18 nm, correspondant à l'interface NiSi/Si (l'interface est marquée par une nette diminution du signal du Ni).

Région 5 (20-25 nm) : cette région correspond initialement à la profondeur de jonction dans le silicium et donc au substrat qui n'a pas été consommé pendant la formation des siliciures. Même si le profil de concentration de l'arsenic conserve la même allure après la siliciuration, on constate une faible augmentation de l'intensité du signal.

Région 6 (25 – 50 nm) : les figures 52(a) et (b) montrent une différence dans les queues de profils de l'arsenic.

Le SIMS présente un certain nombre d'artefacts qui peuvent « fausser » les profils. Dans la suite, nous allons nous assurer de la validité des profils mesurés en variant les conditions d'analyse⁴.

D. Optimisation des conditions expérimentales du SIMS

La détermination des conditions optimales d'analyse est cruciale pour l'interprétation des résultats obtenus par le SIMS. En effet, l'utilisation d'un champ extracteur pour les ions secondaires implique que l'analyse soit effectuée à incidence oblique. Le mixage collisionnel est le principal responsable de la dégradation de la résolution en profondeur, tout au moins en l'absence de phénomènes particuliers tels que la ségrégation. Il est coutumier de diminuer tant que faire se peut l'énergie d'impact des ions primaires : ceci contribue à diminuer l'épaisseur de la zone dans laquelle les ions primaires déposent leur énergie, zone où se produit le mixage collisionnel. En général, on choisit comme paramètre de référence pour cette zone le R_p (Projected range) des ions primaires.

La résolution en profondeur est donc principalement liée à l'énergie d'impact des ions primaires. Cependant, l'obtention d'une résolution en profondeur nanométrique nécessite une maîtrise parfaite des conditions expérimentales. Les phénomènes à éviter sont de deux types : les phénomènes instrumentaux, et les phénomènes physiques autres que le mixage collisionnel, i.e. la rugosité éventuellement induite en cours d'analyse. Les premiers sont toujours évitables en prenant des précautions d'analyse, les derniers ne le sont que par le choix de paramètres d'analyse où ils ne se produisent pas. Ceci nous a conduits à explorer trois valeurs angulaires

⁴ : L'optimisation des conditions d'analyse a été réalisée dans le cadre de l'acquisition du SIMS 7F du centre intégré de microélectronique de la région PACA (CIM-PACA)

possibles dans l'analyseur et quatre énergies d'impact différentes pour avoir une meilleure optimisation des conditions expérimentales.

La figure 53 résume les profils de concentration d' AsCs_2^+ qui caractérisent la distribution de l'arsenic et ceux de Cs_2^+ qui servent de signal de matrice pour différents angles d'incidence et différentes énergies d'impact.

Pour les différentes conditions d'analyse, la distribution de l'arsenic dans la phase NiSi et le substrat est toujours la même, tandis qu'à l'interface NiSi/Si, nous observons l'apparition et la disparition d'une bosse.

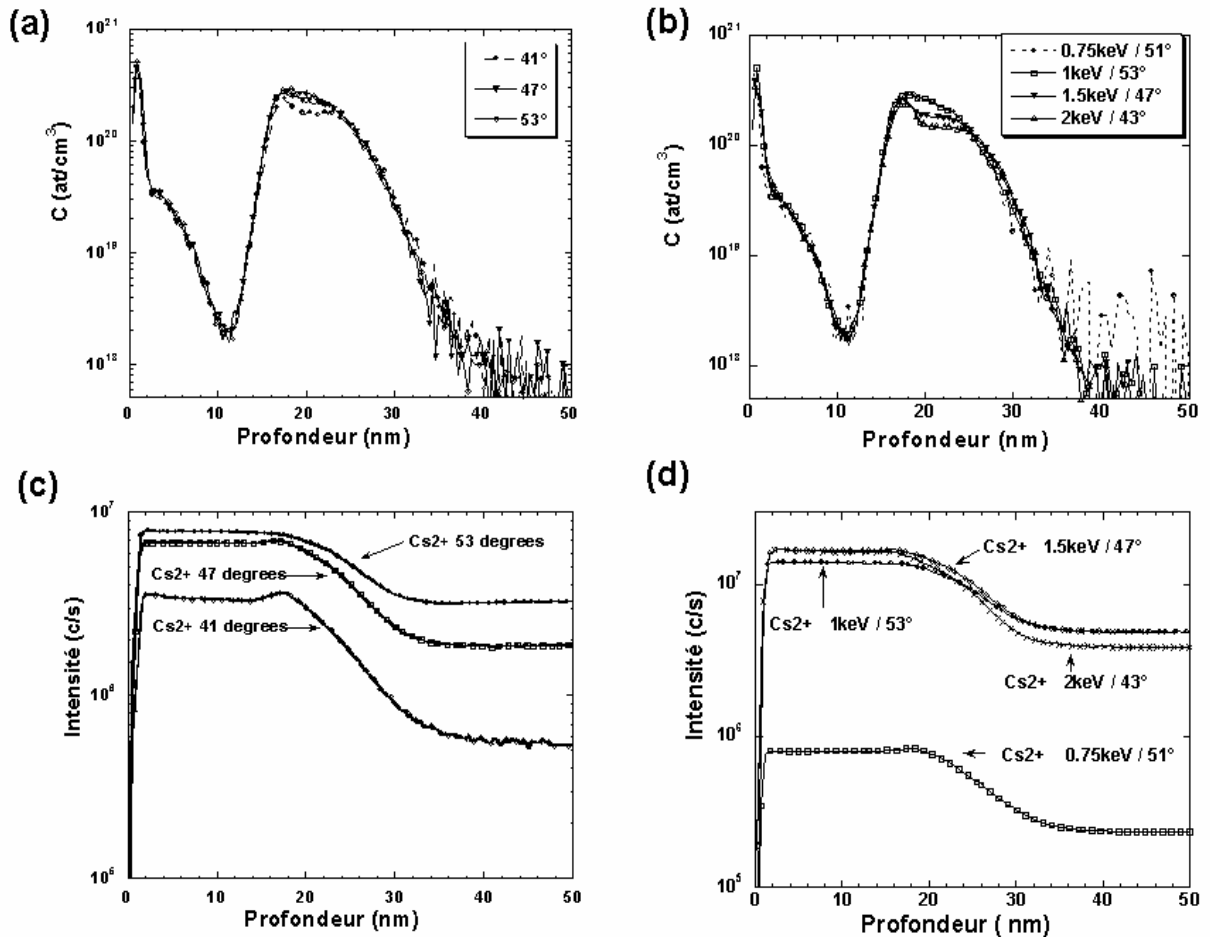


Figure 53 : Profils SIMS en profondeur de Ni/Si(100) dopé As après siliciuration à 500°C (a) signal de AsCs_2^+ pour trois angles d'incidence : 41°, 47° et 53°, (b) signal de AsCs_2^+ pour différentes énergies d'impact et angles d'incidence (c) signal de Cs_2^+ correspondant aux conditions de (a), et (d) signal de Cs_2^+ correspondant aux conditions de (c).

Les interfaces pouvant être considérées comme une autre matrice, l'accumulation de l'arsenic à l'interface NiSi/Si peut être réelle ou due à un artefact de mesure SIMS lié au changement de matrice. Pour un 1 keV, l'apparition d'une bosse à l'interface est claire pour les deux angles 41 et 47° (figure 53(a)), alors que pour des angles supérieurs à 51°, elle disparaît. De même, pour des énergies d'impact élevées (1.5 et 2 keV), la bosse est encore plus marquée

à l'interface (figure 53(b)), alors que pour de faibles énergies (0.75 et 1 keV), nous ne l'observons pas.

Nos résultats montrent donc que la présence de la bosse à l'interface NiSi/Si est liée aux conditions expérimentales, mais à ce stade, nous n'avons pas de réponse sur la réalité physique de cette bosse. La concentration de l'arsenic est toujours obtenue par une normalisation point par point du signal de l'arsenic par rapport au signal du Cs_2^+ , ce dernier servant de signal de matrice. Tous les profils de Cs_2^+ pour différentes énergies d'impact et angles d'incidences montrent une variation de signal du césium entre la matrice NiSi et le substrat de silicium (figures 53(c) et (d)). La différence entre le signal du Cs_2^+ dans la matrice NiSi et le silicium est grande pour des énergies élevées et des angles d'incidence faibles, tandis que la variation est faible pour les faibles énergies et les grands angles. Plus la différence entre les signaux est importante, plus la bosse apparaît. Ainsi, la présence de la bosse à l'interface est sans doute liée à la grande différence du taux d'ionisation entre les deux matrices (NiSi et Si). Ceci indique que les conditions expérimentales sont cruciales pour déterminer les concentrations à l'interface et confirme que l'interface peut être considérée comme une matrice différente avec des propriétés différentes pour le SIMS (vitesse d'érosion et taux d'ionisation). En effet, dans le cas de l'échantillon couvert de NiSi, on observe une plus longue traînée dans le profil de l'As qui pourrait être due à une rugosité induite par le faisceau d'ions du SIMS, qui est souvent observée lors de la pulvérisation au travers de films métalliques ou de composés binaires¹⁷.

Pour obtenir une analyse avec la meilleure résolution en profondeur possible, il faut diminuer au maximum la profondeur d'implantation des ions primaires (c'est-à-dire baisser l'énergie d'impact et augmenter l'angle d'incidence), tout en restant dans une gamme d'angles où les effets parasites tels que le développement de rugosité ne se font pas encore sentir.

Energie d'impact (keV)	Angle d'incidence (°)	R = SR(NiSi) / SR(Si)
1	41	1.214
1	47	1.060
1	53	1.003
0.75	51	1.06
1.5	47	1.15
2	43	1.47

Tableau 2 : Rapport des vitesses d'érosion dans NiSi (SR(NiSi)) et dans le silicium SR(Si) pour différentes conditions expérimentales

De même que pour le taux d'ionisation, le rapport des vitesses d'érosion est grand pour les grandes énergies et les faibles angles d'incidence. Ainsi, pour 1 keV d'énergie d'impact et 53° d'angle d'incidence, la vitesse d'érosion dans la phase NiSi est identique que celle dans le silicium. Avec ces conditions, nous avons aussi une faible différence du signal de Cs_2^+ entre NiSi et Si, donc les meilleures conditions d'analyse des concentrations à l'interface. Si on considère l'interface comme une combinaison entre les deux matrices, il semble logique que ces conditions d'analyse permettent de minimiser la différence de matrice.

Cependant, il faut vérifier que ces conditions d'analyse ne dégradent pas la résolution en profondeur et que la rugosité n'augmente pas au cours de l'analyse. La rotation de l'échantillon au cours de l'analyse avec SIMS est le seul moyen permettant de diminuer la rugosité due au bombardement avec Cs_2^+ . Par ailleurs, la résolution en profondeur doit être testée avec un échantillon qui contient une seule matrice.

La figure 54(a) montre une superposition des profils de la concentration de AsCs_2^+ et des intensités du NiCs^+ en fonction de la profondeur du NiSi/Si(100) dopé As recuit à 500°C avec et sans rotation de l'échantillon. Les conditions d'analyse sont 1 keV d'énergie d'impact et 47° d'angle d'incidence. Les profils de la concentration de AsCs_2^+ dans le silicium dopé en arsenic, avant le dépôt de nickel pour des différentes conditions d'analyses sont reportées sur la figure 54(b).

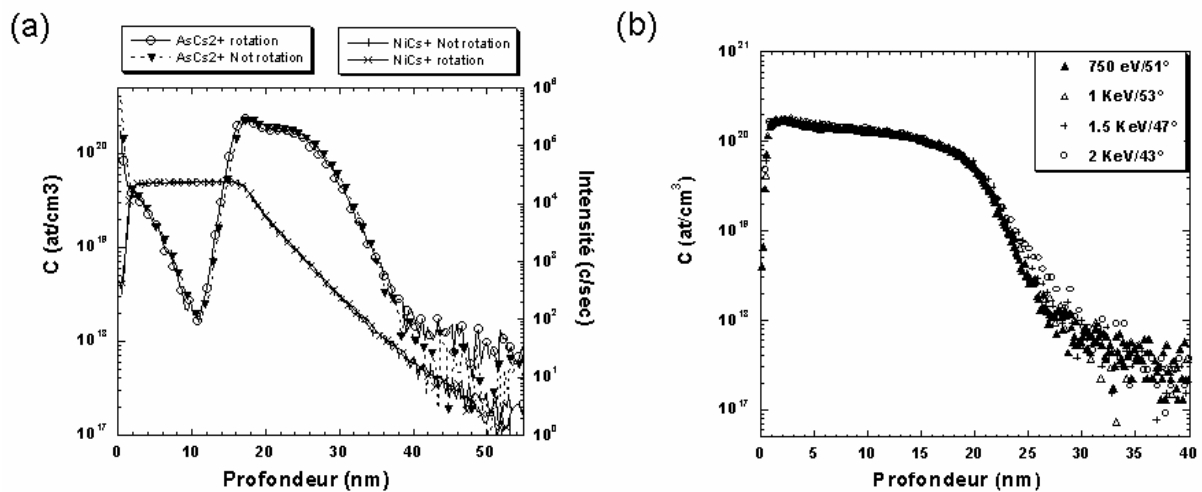


Figure 54 : (a) Profils en profondeur de AsCs_2^+ et NiCs^+ avec le SIMS après siliciuration à 500°C avec et sans rotation de l'échantillon et (b) profils de AsCs_2^+ dans le silicium avant le dépôt de nickel pour des différentes énergies d'impact et d'angle d'incidence.

Nous ne remarquons aucune différence entre les spectres SIMS, avec et sans rotation de l'échantillon, cela confirme que la rugosité n'augmente pas au cours de l'analyse SIMS dans nos conditions d'analyse (figure 54(a)). En revanche, la résolution en profondeur se dégrade pour des énergies d'impact élevées et des angles d'incidence petits (1.5 keV, 47°) et (2 keV,

43°). Nous n'observons aucun changement sur les profils en profondeur d'AsCs²⁺ en augmentant les énergies d'impact lors de l'analyse de l'échantillon qui contient le monosiliciure de nickel (figure 53(a) et (b)). L'absence de changement de la forme des profils peut être juste un effet de compensation entre la dégradation en profondeur et la variation des vitesses d'érosion. Nous devons noter que le bruit est plus élevé pour l'énergie d'impact de 0.75 keV que pour 1 keV (figure 53(c)), cela signifie que la détection limite est réduite pour cette énergie. Les meilleures conditions d'analyses restent donc une énergie d'impact de 1 keV et un angle d'incidence de 53°. Avec ces conditions expérimentales, nous avons une bonne détection limite ainsi que la meilleure résolution en profondeur.

Cependant, avec ces conditions expérimentales, nous n'observons pas la présence d'une bosse d'arsenic à l'interface NiSi/Si. Cette dernière est donc sans doute un artefact du SIMS lié à la différence de matrice à l'interface.

Toutefois, l'augmentation des dopants à l'interface NiSi/Si a été observée dans la littérature avec des mesures SIMS où cette accumulation est interprétée par une ségrégation interfaciale^{18,19}. Nos résultats montrent qu'il est important d'effectuer une optimisation des conditions expérimentales du SIMS et qu'il faut être très prudent lors des interprétations des spectres SIMS, notamment aux interfaces. Il est aussi nécessaire d'associer plusieurs techniques d'analyses pour caractériser au mieux ces dernières.

E. Redistribution de l'arsenic après recuit avec le SIMS optimisé

Après avoir caractérisé structuralement (§ IV.A) et morphologiquement (§ IV.B) les échantillons de Ni/Si(100) dopé As recuits par RTP à différentes températures, nous avons optimisé les conditions d'analyse pour le SIMS (paragraphe IV.D). Nous avons ensuite déterminé les profils de l'arsenic, du silicium et du nickel dans la structure NiSi/Si avec les conditions d'analyses optimisées (énergie d'impact de 1 keV et angle d'incidence de 53°).

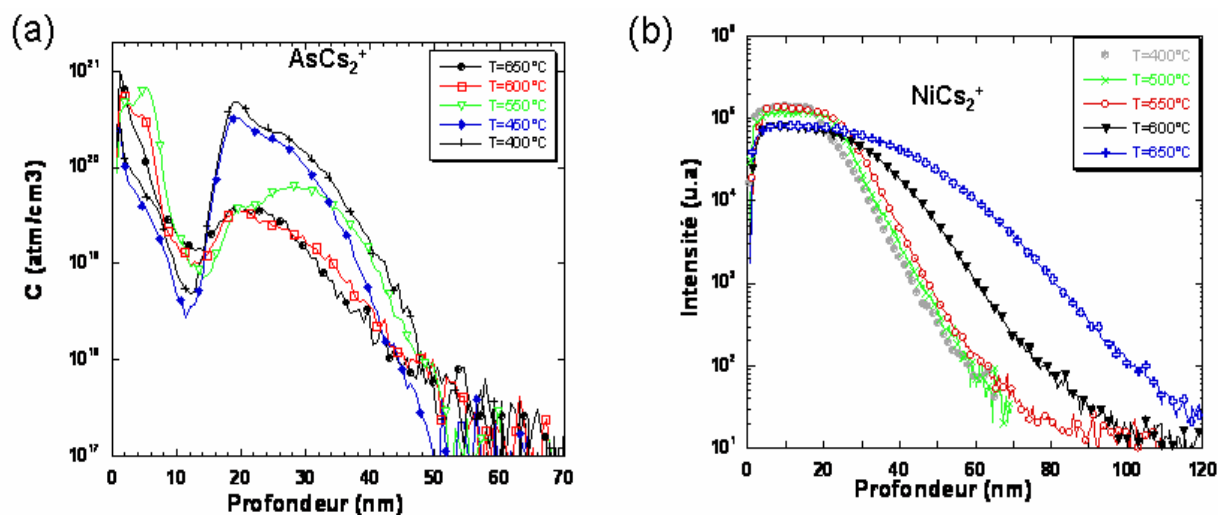


Figure 55 : (a) Profils SIMS en profondeur de la concentration d' AsCs_2^+ après siliciuration à différentes températures, (b) Signal du NiCs_2^+ après siliciuration à différentes températures.

A 400°C , nous observons sur les profils SIMS, une accumulation d'arsenic à l'interface. Nous remarquons sur la figure 55(a) qu'il y a un effet important de la température sur la redistribution de l'arsenic notamment à l'interface NiSi/Si et dans le silicium. Lorsqu'on augmente la température, la concentration d'arsenic baisse à l'interface et dans le silicium. Ce sont sur les profils à basse température que l'on observe une accumulation d'arsenic à l'interface.

Pour essayer de confirmer cette accumulation, nous avons caractérisé l'échantillon par RBS (figure 56).

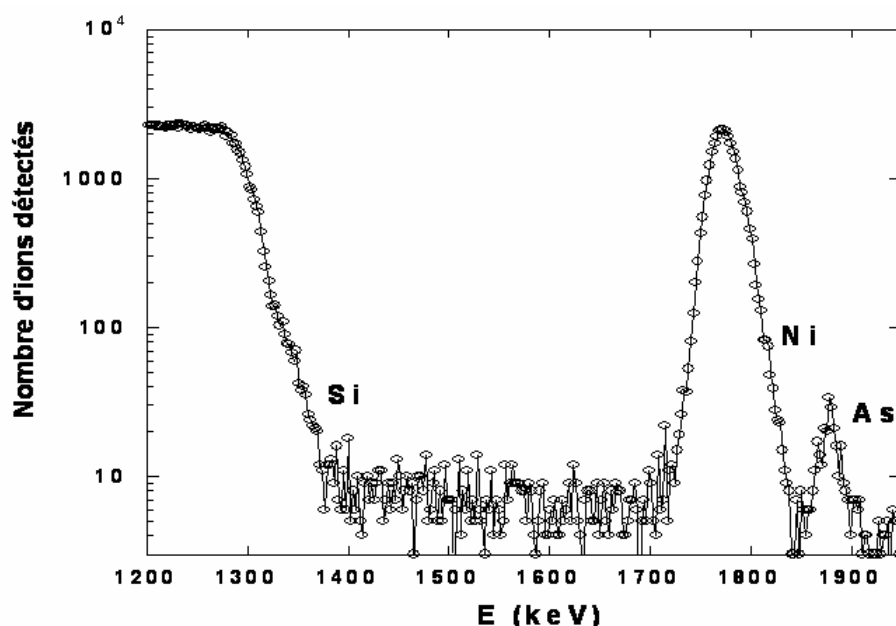


Figure 56 : Spectre RBS en échelle logarithmique obtenu sur un échantillon de 8 nm de Ni/Si(100) dopé en arsenic, après recuit par RTP à 400°C (avec un flux d'ions He^+ d'énergie égale à 2.3 MeV).

Sur le spectre RBS, nous observons clairement l'apparition d'un pic de l'arsenic, ce dernier peut être dû à la ségrégation de l'arsenic à l'interface, mais il peut aussi être juste lié à la partie de la jonction en arsenic qui n'est pas consommée. Les simulations du spectre RBS avec Rump ne permettent pas de choisir parmi les deux possibilités. Le profil de l'arsenic qui correspond à cet échantillon obtenu par SIMS après optimisation des conditions d'analyse montre que l'accumulation de l'arsenic à l'interface n'est pas réelle. Nous pouvons donc supposer que l'accumulation d'As à l'interface NiSi/Si est un artefact du SIMS et que la valeur obtenue d'après les mesures par RBS pour la concentration d'As correspond à la partie de la jonction en arsenic qui n'est pas consommée. Cette quantité d'arsenic est d'environ de 0.5×10^{15} at/cm².

De même que pour l'arsenic, lorsque la température augmente, il y a un effet important sur les profils de nickel et principalement sur la position de l'interface (lieu de la décroissance du signal de Ni) (figure 55(b)). Les profils de nickel à 600 et 650°C sont de plus, décalés en profondeur dans le silicium par rapport aux autres. A haute température, les profils de nickel dans le silicium (figure 55(b)) ne peuvent pas être expliqués par la diffusion, car la diffusion de nickel dans le silicium est très rapide mais sa solubilité est faible¹². D'autre part, la pente du profil de nickel à basse température peut être liée à l'incorporation artificielle du nickel dans le silicium au cours du bombardement avec les ions du césium. Récemment, il a été aussi observé la diffusion des métaux en profondeur au cours de l'analyse par SIMS, mais ces phénomènes (diffusion et incorporation) devrait être observé lors des analyses quelque soit l'échantillon, ce qui n'est pas le cas. Enfin, la RRX et les mesures de résistivité montrent qu'à haute température, la couche NiSi est agglomérée, ce qui confirme le décalage en profondeur de l'interface dans les profils de SIMS du nickel. De plus, comme NiSi est aggloméré, nous ne pouvons pas connaître la quantité de dopants à l'interface. L'agglomération de NiSi influence donc non seulement la morphologie de la couche NiSi mais aussi le profil de redistribution des dopants. La caractérisation des dopants dans les films minces avec le SIMS montre ici ces limites, ce qui contribue à la complexité de ces études.

F. Diffusion de l'arsenic dans les phases NiSi et Ni₂Si

Pour comprendre la redistribution de l'arsenic lors de la formation des siliciures de nickel, il faut d'abord connaître les limites de solubilités et la diffusion de l'arsenic dans les deux siliciures Ni₂Si et NiSi. Pour atteindre cet objectif, nous avons préparé deux échantillons comportant soit la phase NiSi soit la phase Ni₂Si. Les siliciures ont été obtenus par réaction entre un film de nickel et le silicium. Afin d'éviter que le siliciure ne continue à réagir avec le silicium du substrat pendant le recuit de diffusion, le siliciure a été séparé du substrat par une

couche d'oxyde. Cette couche sert aussi de barrière de diffusion. Les échantillons ont donc été élaborés de la manière suivante :

- La première couche de 30 nm d'oxyde a été déposée par dépôt en phase vapeur à basse pression (LPCVD) sur un substrat de silicium (100).
- Une couche de 150 nm de silicium polycristallin a ensuite été déposée par LPCVD.
- Une couche de nickel a ensuite été déposée par PVD. Les quantités de nickel et de silicium déposées n'étant pas suffisamment bien contrôlées pour obtenir une stœchiométrie parfaite, plusieurs échantillons ont été élaborés avec des épaisseurs de nickel différentes. Ces épaisseurs vont de 175 à 185 nm pour l'échantillon de Ni_2Si , et de 65 à 75 nm pour l'échantillon de NiSi . Il a été déterminé ensuite que les épaisseurs donnant la meilleure stœchiométrie étaient de 180 nm pour Ni_2Si et de 70 nm pour NiSi . Par la suite, seuls les résultats concernant ces échantillons seront présentés.
- Une seconde couche d'oxyde de 20 nm a ensuite été déposée en surface par LPCVD. Cette couche a été déposée pour empêcher l'amorphisation du siliciure et les pertes de dopants par évaporation lors du recuit.

Les échantillons ont ensuite été recuits sous flux d'argon pendant 5 minutes à 350°C pour former Ni_2Si et à 550°C pour former NiSi . Ce recuit permet la réaction totale entre le film de nickel et le silicium. Ils ont ensuite subi un recuit de stabilisation des grains pendant 2 heures à 700°C sous flux d'azote. Enfin, les échantillons ont été implantés par des atomes d'arsenic. L'énergie d'implantation choisie est de 120 keV pour Ni_2Si et de 100 keV pour les échantillons de NiSi . Ces énergies ont été choisies afin d'obtenir une profondeur d'implantation d'environ 50 nm pour les deux siliciures. La dose implantée est de $5 \cdot 10^{15} \text{ atm/cm}^2$. C'est une dose élevée pour essayer de dépasser la limite de solubilité dans les siliciures.

Afin de vérifier la composition des échantillons et de mesurer l'épaisseur réelle des différentes couches, les échantillons ont été caractérisés à l'aide de différentes techniques expérimentales (RBS, MET).

F.1. Caractérisation des échantillons

Les mesures RBS ont été effectuées avec un faisceau en incidence normale et d'énergie 2.5 MeV. L'énergie a été choisie suffisamment élevée pour éviter la superposition des signaux du silicium et du nickel. Les spectres mesurés ont été comparés avec des spectres simulés à l'aide du logiciel RUMP (figure 57). Pour les deux échantillons de Ni_2Si et NiSi (figures 57(a) et (b)), les spectres simulés sont en bon accord avec les spectres mesurés. Les flèches indiquent les énergies correspondant aux différents éléments lorsqu'ils sont situés en surface.

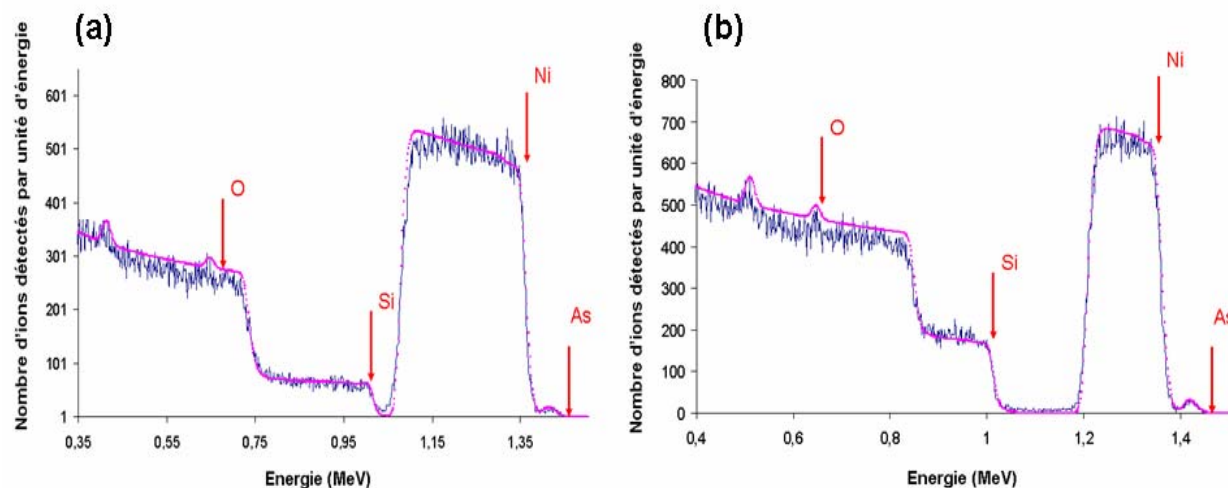


Figure 57 : Spectres RBS des échantillons de Ni_2Si (a) et NiSi (b) (Données expérimentales et simulation).

Nous constatons que les concentrations en nickel et en silicium sont homogènes dans le siliciure et qu'elles correspondent bien à la phase attendue. Le Tableau 1, montre les couches et leurs épaisseurs utilisées pour la simulation du spectre RBS (figure 57(a)) en allant de la couche 1 qui représente la surface jusqu'au substrat (la couche 6).

N° des couches	1	2	3	4	5	6
Composition	SiO_2	Ni_2Si	$\text{Ni}_2\text{Si}(2\% \text{As})$	Ni_2Si	SiO_2	Si
Epaisseur (nm)	20	16	20	220	30	massif

Tableau 1 : Résumé des couches utilisées pour simuler le spectre RBS pour l'échantillon de Ni_2Si .

Pour pouvoir simuler le signal de l'arsenic dans la couche Ni_2Si , nous avons été obligés de partager la couche de Ni_2Si en plusieurs couches avec des concentrations d'arsenic différentes. La couche 3 est une couche de Ni_2Si qui contient 2% d'arsenic qui correspond au maximum du pic d'implantation. De même, pour la phase NiSi (Tableau 2), il est possible que dans cette région, des précipités riches en arsenic se soient formés.

Le Tableau 2 montre les couches et leurs épaisseurs utilisés pour la simulation du spectre RBS (figure 57(b)) en allant de la couche 1 qui représente la surface jusqu'au substrat (couche 6).

N° des couches	1	2	3	4	5	6
Composition	SiO_2	NiSi	$\text{NiSi}(2\% \text{As})$	Ni_2Si	SiO_2	Si
Epaisseur (nm)	20	24	24	132	30	massif

Tableau 2 : Résumé des couches utilisé pour simuler le spectre RBS pour l'échantillon de NiSi .

D'autre part, des coupes transversales MET ont été réalisées sur les deux échantillons. La figure 58 montre les images MET des échantillons respectivement de Ni_2Si et NiSi .

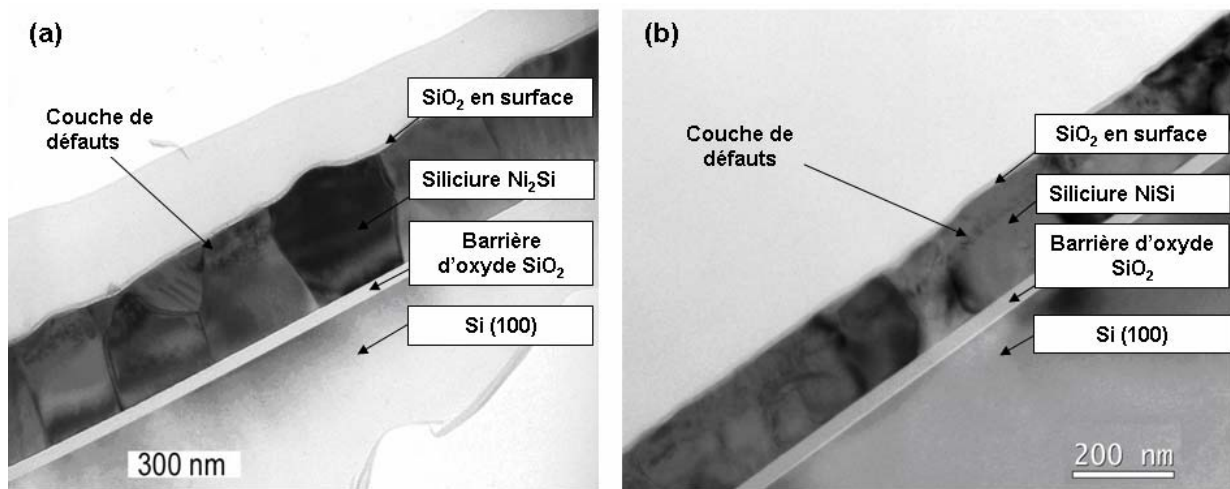


Figure 58 : Vues en coupe transversale des échantillons de Ni_2Si (a) et NiSi (b) observés par microscope électronique à transmission (MET)

Nous observons clairement les différentes couches : le substrat de silicium (100), la barrière d'oxyde, le siliciure ainsi que l'oxyde en surface. Nous constatons que la plupart des grains sont colonnaires avec des tailles assez proches. Nous observons aussi une différence de contraste dans les grains à proximité de la surface. La possibilité d'une phase différente a été écartée, car les mesures RBS confirment la présence d'une seule couche du siliciure. Cette différence de contraste pourrait être due aux défauts créés dans le siliciure provoqués par l'implantation d'arsenic. Une autre explication de ce contraste pourrait être la présence de précipités riches en arsenic, car, d'après les simulations des spectres RBS, nous avons dans cette zone 2% d'As dans les deux siliciures. En effet, si on dépasse la limite de solubilité d'As dans le siliciure de nickel, la formation des précipités devrait débiter.

D'après plusieurs images MET, la taille moyenne des grains a été évaluée (210 nm environ pour Ni_2Si) en supposant que la hauteur des grains est égale à l'épaisseur de la couche du siliciure.

F.2. Diffusion de l'As dans NiSi et Ni_2Si

Pour déterminer les coefficients de diffusion de l'arsenic dans les deux siliciures de nickel, il faut réaliser des recuits à différentes températures. Les échantillons de Ni_2Si et NiSi ont donc été recuits pendant une heure, à des températures allant de 400°C à 700°C. Ensuite, nous avons réalisé des profils SIMS dans les mêmes conditions d'analyses. Dans les deux échantillons, nous n'observons aucune diffusion d'As pour les températures inférieures ou égales à 600°C. En revanche, nous avons remarqué une forte modification du profil qui devient plat pour une température de 700°C, ce qui traduit une importante diffusion (figure 59).

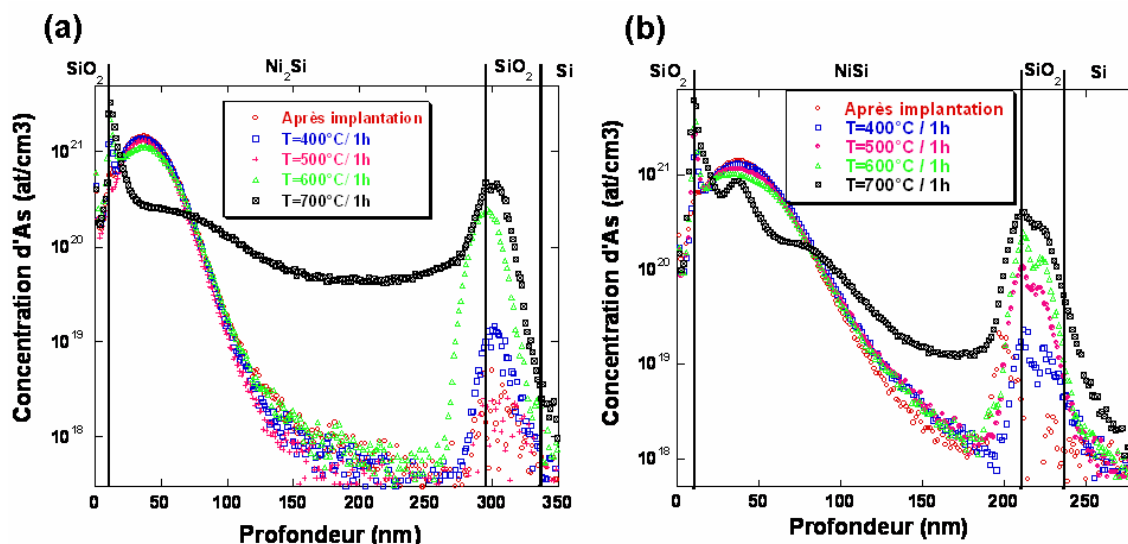


Figure 59 : (a) Profils SIMS de l'arsenic dans l'échantillon de Ni_2Si recuit à 400°C, 500°C, 600°C et 700°C pendant une heure et (b) Profils SIMS de l'arsenic dans l'échantillon de NiSi recuit à 400°C, 500°C, 600°C et 700°C pendant une heure.

A 700°C pendant une heure, l'arsenic semble avoir déjà trop diffusé. Pour mesurer le ou les coefficients de diffusion, il faudrait effectuer d'autres recuits à des temps inférieures, ce qui manquerait de précision. Les recuits suivants ont donc été effectués à 650°C, afin d'observer une diffusion significative et pour différents temps de recuit pour avoir une meilleure détermination du coefficient de diffusion. Comme les siliciures de nickel sont polycristallins, deux mécanismes de diffusion sont présents : une diffusion dans les joints de grains qui devrait être très rapide et une diffusion dans les grains qui est moins rapide.

Des recuits ont donc été effectués sur les deux échantillons à une température de 650°C et pour des durées allant de 1 h à 64 h. Les profils SIMS de l'arsenic après recuit à 650°C pour les différents temps de recuit sont présentés figure 60.

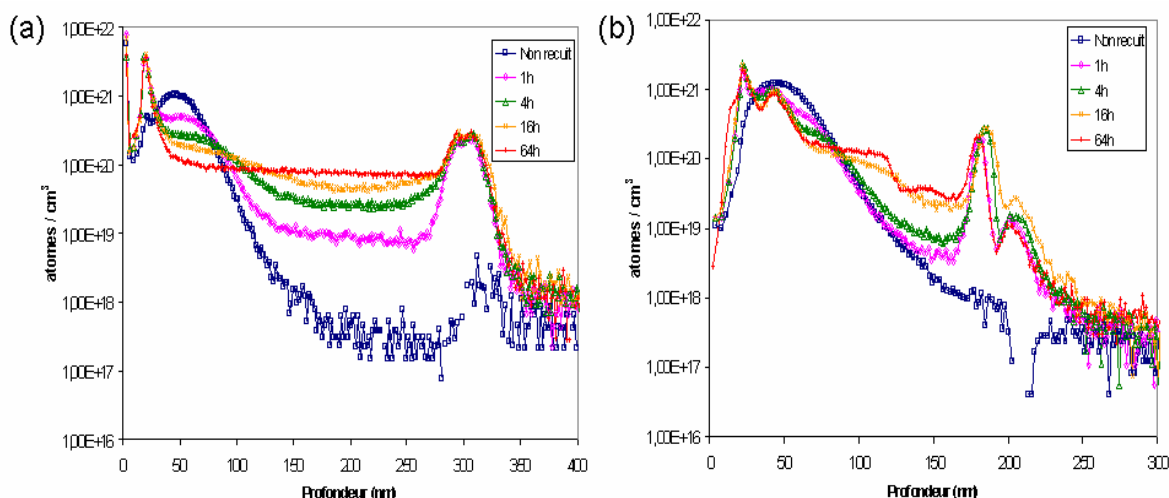


Figure 60 : (a) Profils SIMS de l'arsenic dans l'échantillon de Ni_2Si recuit à 650°C pendant différents temps et (b) Profils SIMS de l'arsenic dans l'échantillon de NiSi recuit à 650°C pendant différents temps.

Les signaux correspondant à l'arsenic ont été normalisés point par point par rapport aux signaux du césium. Le facteur RSF a été calculé de telle sorte que la dose mesurée dans le profil SIMS de l'échantillon non recuit corresponde à la dose implantée théoriquement. Le même facteur a ensuite été utilisé pour les profils des échantillons recuits.

Dans les deux cas, l'effet de la diffusion est observable après une heure, nous constatons que le pic d'implantation s'est aplani. Nous observons aussi la formation d'une « queue » de diffusion à droite du pic d'implantation. Cette partie du profil d'implantation correspond à l'arsenic diffusant aux joints de grains puis dans les grains à partir des joints. Elle est déjà plane après une heure de recuit, ce qui montre que la diffusion est beaucoup plus rapide aux joints de grains qu'en volume.

Dans le cas de Ni_2Si (figure 60(a)), nous remarquons que le pic d'implantation s'aplanit lorsque le temps de recuit augmente, jusqu'à 64 h de recuit où l'arsenic a complètement diffusé.

Dans le cas de NiSi (figure 60(b)), l'évolution du profil est plus complexe. Nous constatons après une heure de recuit, l'apparition d'un épaulement à une concentration de 10^{21} atm/cm^3 . Cette concentration pourrait correspondre à la limite de solubilité de l'arsenic dans NiSi . En effet, au-delà de cette concentration, l'excès d'arsenic se trouverait sous forme de précipités et ne pourrait pas diffuser. Nous n'observerons de la diffusion qu'aux concentrations inférieures, ce qui expliquerait la forme d'épaulement. Cependant, après 16 h et 64 h de recuit, nous observons la formation d'un second épaulement à 120 nm de profondeur. Cet épaulement peut être dû à un changement dans la composition du siliciure.

D'autre part, nous observons la présence des deux pics de concentration aux interfaces avec les oxydes, mais la hauteur des pics ne varie pas avec le temps de recuit. La présence de ces pics pourrait donc être expliquée par la ségrégation.

Pour déduire les coefficients de diffusion de l'arsenic dans les deux siliciures, il faut absolument passer par des simulations numériques à 2D en utilisant les régimes de Fischer. Ces simulations sont en cours. Ensuite, nous réaliserons d'autres recuits à différentes températures pour déduire les énergies d'activation.

Résumé

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la redistribution de l'arsenic après formation de NiSi par réaction à l'état solide entre un film mince de nickel et un substrat de silicium dopé en arsenic. Ces mesures ont été principalement réalisées par SIMS. Pour cela, nous avons optimisé les conditions expérimentales du SIMS pour cette application et principalement pour les mesures à l'interface.

Nous avons montré l'effet de l'agglomération de la phase NiSi sur la redistribution de l'arsenic.

Dans un deuxième temps, nous avons initié une étude de la diffusion de l'arsenic dans Ni₂Si et NiSi pour comprendre les mécanismes fondamentaux de la redistribution de l'arsenic lors de la formation de ces siliciures de nickel.

Conclusion

Les réactions à l'état solide entre un film mince métallique et un substrat de Si monocristallin ont été suivies. Dès le dépôt, nous avons observé l'existence d'une fine couche nanocristalline de siliciure formée à l'interface (Pt₂Si pour Pt/Si(100) et NiSi pour Ni/Si(100)). A basse température, la formation des siliciures a lieu simultanément pour un film de Ni faiblement allié (au Pt ou au Pd) alors que la séquence de formation va dépendre de l'épaisseur déposée pour les films de Pt.

Nous avons montré la faisabilité des mesures de DSC dans ces études sur les mécanismes de formation. L'ensemble des résultats sera discuté dans le chapitre suivant, avec l'apport des simulations.

En combinant les mesures de MET, de SAT, de SIMS et de RBS, nous avons pu mettre en évidence la redistribution du Pt au cours de la réaction du Ni allié faiblement allié en Pt avec un substrat de Si.

La redistribution de l'As a aussi été étudiée, principalement par SIMS, ce qui nous a permis de montrer l'effet de l'agglomération de la phase NiSi sur cette redistribution.

Références

- ¹ L. A. Clevenger et C. V. Thompson, J. Appl. Phys. **67** (1990)1325.
- ² C. Michaelsen, K. Barmak et T.P. Weihs, J. Phys. D : Appl. Phys. **30** (1977) 3167.
- ³ F. Nemouchi, « Réactivité de films nanométriques de nickel sur substrats silicium-germanium », Thèse de doctorat, Université d'Aix-Marseille III, 2005.
- ⁴ P. Knauth, A. Charaï et P. Gas. Scripta Metallurgica et Materiala, **28** (1993) 325.
- ⁵ F. Nemouchi, D. Mangelinck, C. Bergman et P. Gas, Appl. Phys. Lett. **86** (2005) 041903.
- ⁶ P. Gergaud, O. Thomas, et B. Chenevier, J. Appl. Phys. **94** (2003)1584.
- ⁷ D. Mangelinck, J. Y. Dai, J. Pan, and S. K. Lahiri, Appl. Phys. Lett. **75** (1999) 1736.
- ⁸ C. Detavernier et C. Lavoie., Appl. Phys. Let. **84** (18) (2004) 3549.
- ⁹ J. Strane et *al.* Abstract submitted to VLSI (2007).
- ¹⁰ C. Lavoie, C. Detavernier, C. Cabral Jr., F.M. d'Heurle, A.J. Kellock, J. Jordan-Sweet, J.M.E. Harper, Micro. Eng. **83** (2006) 2042.
- ¹¹ L. Doolittle. Nucl. Instr. and Meth. B **9** (1985) 334.
- ¹² H. Zimmermann and H. Ryssel, Applied physics. A , **55** (1992) 121.
- ¹³ A. A. Istratov, P. Zhang, R. J. McDonald, A. R. Smith, M. Seacrist, J. Moreland, J. Shen, R. Wahlich, E. R. Weber, J. Appl. Phys. **97**, (2005) 023505.
- ¹⁴ P. Holliger, F. Laugier, and J.C. Dupuy, Surf. Interface. Ana. **34** (2002) 472.
- ¹⁵ S. Sarkar, P. Chakraborty, Nucl. Instr. and Meth. B **212** (2003) 364.
- ¹⁶ S. Sarkar, P. Chakraborty, H. Gnaser, Phys. Rev. B **70** (2004) 195427.
- ¹⁷ Z.X. Jiang, K. Kim, J. Lerma, D. Siloff, H. Tseng, R.I. Hergde, T.Y. Luo, J.Y. Yang, D.H. Triyoso, and P.J. Tobin, Applied Surface Science, **231–232** (2004) 447.
- ¹⁸ A. Lauwers, J. A. Kittl, M. J.H. Van Dal, O. Chamirian, M.A. Pawlak, M. Potter, R. Lindsay, T. Raymakers, X. Pages, B. Mebarki, T. Mandrekar, K. Maex, Mater. Sci. Eng B **114-115** (2004) 29.
- ¹⁹ Y.-L. Jiang, A. Agarwal, G.-P. Ru, X.-P. Qu, J. Poate, B.-Z Li and W. Holland, Appl. Phys. Lett., **85**, (2004) 410.

Chapitre IV : Discussion

L'interprétation des résultats expérimentaux est indispensable pour comprendre les mécanismes fondamentaux de la réaction à l'état solide entre un film mince métallique pur ou allié et un substrat de silicium. Dans ce chapitre, nous allons rassembler les résultats obtenus pour tous les systèmes autour de chaque phénomène physique. Les simulations que nous avons réalisées au cours de ces travaux seront présentées dans cette partie. Ces simulations vont nous aider à dégager les phénomènes responsables de chaque comportement, notamment la cinétique de formation d'une phase et la redistribution d'un troisième élément.

I. Formation des phases en films minces

Beaucoup de modèles ont été développés pour expliquer les phénomènes observés lors des réactions aux interfaces soit entre des multicouches, soit entre un film mince et un substrat: ordre d'apparition des phases, absence de certaines phases thermodynamiquement stables, apparition de phases métastables. Comme il s'agit de situations complexes, aucun de ces modèles ne rend compte de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus dans la littérature. Nous avons utilisé certains de ces modèles ou des combinaisons de ces modèles pour simuler nos résultats.

1. Premiers stades de formation : interdiffusion, germination et croissance latérale des siliciures

Lors de cette étude sur la réaction d'un film mince métallique pur ou allié avec un substrat de silicium, nous avons observé pour les premiers stades de formation : la formation d'une phase nanocristalline à l'interface M/Si après dépôt, dans le cas d'un film de Ni allié en platine, nous avons observé aussi la phase Ni_2Si avec une forme de précipité. Lors des mesures de DSC, nous avons observé deux pics exothermiques qui correspondent à la formation d'une seule phase M_2Si .

La formation d'une nouvelle phase par la diffusion réactive entre deux constituants est un processus courant en métallurgie et plus généralement en science des matériaux. Lorsqu'on met en contact deux éléments A et B qui peuvent former plusieurs phases intermédiaires, l'interdiffusion des atomes A et B fait qu'il apparaît une sursaturation, d'un côté ou de part et d'autre de l'interface, qui crée une force motrice de germination de ces phases. Si on sait calculer cette force motrice dans des cas relativement simples comme par exemple la germination homogène d'un précipité dans une matrice. En revanche, lorsqu'il s'agit de

l'étape initiale d'une réaction interfaciale entre deux éléments A et B, l'interdiffusion fait que dans toute la zone près de l'interface, il y a un très fort gradient de concentration. La force motrice de germination est donc plus difficile à estimer^{1,2}. Cependant, on s'attend à ce qu'à partir d'une interdiffusion ou d'un certain gradient, il y ait germination d'au moins une des phases intermédiaires du système A-B.

La sonde atomique tomographique (SAT) assistée par un laser femtoseconde est unique, car elle permet de visualiser en 3D les premiers stades de formation. En effet les résultats de SAT (chapitre 3) montrent que lors du dépôt d'un film de nickel contenant 5% de Pt à la température ambiante, deux siliciures de nickel sont formés: l'un avec une composition correspondant à NiSi et l'autre avec une composition correspondant à Ni₂Si. La DRX et la RRX semble indiquer la formation d'une phase amorphe (NiSi) lors du dépôt, la présence de cette phase amorphe a été reportée dans plusieurs cas incluant le système Ni/Si_{amorphe}³. La formation préliminaire d'un siliciure amorphe a été expliquée par la présence d'une barrière de germination pour la phase cristalline Ni₂Si³ à température ambiante pour le système Ni/Si_{amorphe}. Nos analyses de microscopie électronique en transmission ont montré que la phase NiSi est en fait nanocristalline. Nous n'avons pas pu mettre en évidence la présence de Ni₂Si par MET mais il est possible que les clusters de Ni₂Si n'aient pas été préservés lors de la préparation de l'échantillon par FIB, ou bien leur densité de site soit trop faible. De même, nos mesures de DRX n'indiquent pas la présence de la phase Ni₂Si cristalline, ni de la phase NiSi. D'autre part, nous pouvons rejeter l'hypothèse d'une réaction lors de l'analyse en SAT-laser. En effet, lors de la préparation par FIB, l'élévation de température de l'échantillon usiné est de l'ordre de 10°C. De plus, il a été montré récemment que la température de la pointe est inférieure à 160 K juste après l'impulsion laser et décroît en cinq nanosecondes vers la température usuelle de l'échantillon en SAT, soit 70 K⁴.

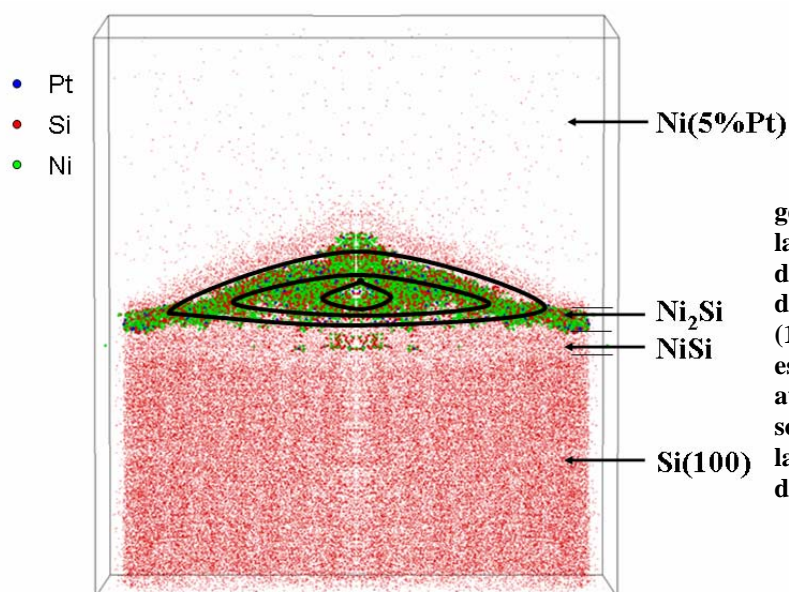


Figure 1 : Schématisation de la germination et de la croissance latérale de Ni_2Si lors de la réaction d'un film de nickel contenant 5% de platine avec un substrat de Si (100) juste après dépôt. Ce schéma est réalisé à partir d'un montage avec une partie du résultat de sonde (partie gauche), l'autre est la même mais inversée (partie droite).

La particule de Ni_2Si n'est sans doute pas un germe, car sa taille est supérieure à la taille critique d'un germe (typiquement de l'ordre de 1 nm^3). La situation observée dans la figure 1 (cette figure est un montage) ne correspond donc pas aux premiers stades de la germination mais plutôt à la croissance latérale des germes de la phase Ni_2Si . La présence de la première phase (NiSi) engendre plus de difficulté à la germination de Ni_2Si . En effet, la formation de cette phase réduit la force motrice pour la germination de Ni_2Si ⁵. Un gradient de concentration abrupt peut aussi limiter la germination^{6,7}. Au cours de la formation des intermétalliques, plusieurs études indiquent que la germination est importante et limite certaines étapes. En particulier, les expériences de calorimétrie (DSC) sur différents systèmes (Al/Ti ⁸, Al/Co ⁹, Al/Ni ¹⁰, Ni/Si ¹¹, Nb/Al ¹¹) ont montré que la formation d'une seule phase est caractérisée par deux pics exothermiques: le premier correspond à la germination et à la croissance latérale qui continue jusqu'à la formation d'une couche homogène, et le second pic correspond à la croissance dans la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon. L'évaluation quantitative des pics de DSC conduit habituellement à une première couche de 10 nm d'épaisseur environ, une valeur significative supérieure à la taille critique des germes. Vovk *et al*¹² ont aussi observé, lors des études sur les bicouches Al/Co par SAT, une croissance latérale des germes et une couche après la première étape avec une épaisseur de 5 à 10 nm.

Vovk *et al*¹², Klinger *et al*¹³ et Lusenko *et al*¹⁴, ont proposé des modèles sur la diffusion des éléments minoritaires le long des joints d'interphase. Ceci permet la croissance des intermétalliques sans diffusion dans la phase en croissance. D'après ces modèles de précipitation, les germes peuvent croître avant la formation d'une couche continue. Ces modèles ont aussi expliqué la forme non-symétrique de la croissance de la phase dans le

système Al/Co et peuvent sans doute aussi s'appliquer dans notre cas pour Ni₂Si. Cette forme est principalement due à une anisotropie de diffusion dans l'interphase mais peut dépendre aussi des coefficients de réaction aux interfaces: dans le système Al/Co, la particule intermétallique suit les sites d'Al à l'interface et donc ceci explique la formation de la phase Al₉Co₂ à l'interface. Ni(Pt)/Si semble relativement similaire au système Al/Co, puisque la phase Ni₂Si est davantage développée à l'interface Ni₂Si/Ni.

Nous avons aussi suivi l'évolution des phases formées lors du traitement thermique par DSC et DRX *in situ* pour des films de Pt ou de Pd purs, de Ni pur ou allié au Pt avec un substrat de silicium monocristallin (chapitre 3). Cela nous a permis de confirmer l'étape de germination-croissance latérale.

En effet, la réaction à l'état solide d'un film de palladium avec un substrat de silicium entraîne la formation d'un seul composé Pd₂Si à basse température alors que le spectre de DSC montre la présence de deux pics exothermiques (figure 2(a)). Le premier (à T = 255°C) est attribué à la germination-croissance latérale de la phase Pd₂Si et le second (T = 340°C) est attribué à la croissance dans la direction normale à la surface de cette phase. De même, la formation de la phase Ni₂Si lors de la réaction d'un film de nickel contenant 5% de Pt avec Si est caractérisée par deux pics de DSC (T_{Pic1}= 350°C et T_{Pic2}= 475°C) (figure 2(b)). Lors de la réaction d'un film mince de platine d'épaisseur inférieure à 50 nm avec un substrat de silicium monocristallin, nous avons également observé deux pics exothermiques de DSC qui correspondent à la formation de la phase Pt₂Si ; nous avons aussi attribué le premier pic à la croissance latérale des germes de Pt₂Si. Pour ces trois systèmes, nous observons donc la germination suivie de la croissance latérale des germes de la première phase qui se forme.

Coffey *et al*¹¹ ont développé un modèle simple qui permet de simuler les spectres de DSC. Ce modèle prend en compte la croissance latérale des germes et ensuite la croissance de la phase couche par couche dans la direction normale à la surface. Dans le papier initial de Coffey *et al*¹¹, le modèle est basé sur les hypothèses suivantes :

- il existe une densité de germes sur critiques déjà présents ;
- les germes sont cylindriques de rayon r et d'épaisseur Z ;
- la croissance latérale est contrôlée par la mobilité d'interface ;
- la croissance normale est contrôlée par la diffusion ;

Il faut préciser que ce modèle ne tient pas réellement compte de la germination puisqu'il suppose que les germes sont déjà présents.

Pour compléter ce modèle, nous avons supposé que la croissance normale n'est pas contrôlée uniquement par la diffusion mais peut aussi l'être par la mobilité d'interface. Dans ce modèle, la vitesse de la réaction est exprimée en termes de fraction volumique transformée X_v :

$$\frac{dX_v}{dt} = \left(\frac{dX_A}{dt}\right)\left(\frac{Z}{Z_{\max}}\right) + X_A \left(\frac{dZ}{dt}\right)\left(\frac{1}{Z_{\max}}\right) \quad \text{Équation 1}$$

où la valeur initiale de l'épaisseur Z est égale à Z_0 (l'épaisseur des germes préexistant) et Z_{\max} l'épaisseur maximale de la phase formée.

Suivant une approche de type Johnson et Mehl¹⁵ et Averami¹⁶, la fraction d'aire occupée par les germes (n le nombre de sites) de forme cylindrique (de rayon r) est donnée par l'expression suivante :

$$X_A = 1 - \exp(-n\pi r^2) \quad \text{Équation 2}$$

Nous avons supposé que la vitesse de croissance de ces germes est limitée par la réaction à l'interface et peut être exprimée par :

$$\frac{dr}{dt} = K_{i0} \exp\left(-\frac{E_i}{K_B T}\right) \quad \text{Équation 3}$$

Avec respectivement K_{i0} et E_i le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation de la réaction à l'interface.

L'épaisseur Z de la couche peut s'exprimer en supposant soit :

- que la diffusion limite la croissance,
- que la réaction à l'interface limite la croissance,
- qu'une combinaison des deux phénomènes régit la croissance.

L'expression de l'évolution de l'épaisseur Z est détaillée pour chaque cas dans le chapitre I.

La figure 2 montre la superposition des spectres de DSC obtenus lors de la réaction d'un film mince (a) de palladium et (b) de nickel contenant 5% de Pt avec un substrat de silicium, avec la simulation correspondante.

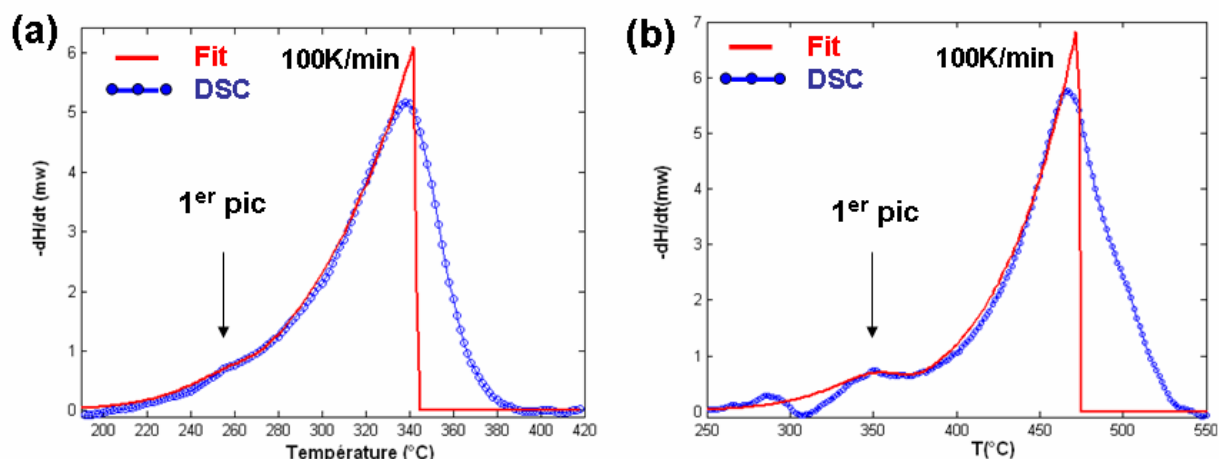


Figure 2 : Thermogrammes de DSC obtenus lors de la réaction d'un film mince avec un substrat de Si(100) et les simulations correspondantes (a) 50 nm de Pd/Si(100) lors d'un recuit à 100 K/min (b) 80 nm de Ni(5%Pt)/Si(100) lors d'un recuit à 100 K/min.

Voici un tableau qui résume les paramètres de la croissance latérale des germes utilisés lors des simulations de la cinétique de formation des composés des expériences de DSC, avec :

Z_0 l'épaisseur initiale des germes

r : rayon des germes cylindriques

K_{r0} et E_r : le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation de la réaction à l'interface.

Système	Phase formée	n (sites/nm ²)	r (nm)	Z_0 (nm)	K_{r0} (cm/sec)	E_{r0} (eV)
Pd/Si(100)	Pd ₂ Si	0.0005	20	5	15	0,85
Pt/Si(100)	Pt ₂ Si	$5 \cdot 10^{-5}$	5	3	50	0.8
Ni(5%Pt)/Si(100)	Ni ₂ Si	0,005	15	10	30	1.03

Tableau 1 : Constantes cinétiques de la germination et de la croissance latérale des germes de Pd₂Si, Ni₂Si et Pt₂Si. La précision sur les énergies d'activation et de l'ordre de 0.1 eV.

Conclusion

L'originalité de ce travail est liée à la réalisation d'expériences de DSC exploitables pour la première fois sur la réaction d'un film mince avec un substrat de silicium monocristallin, alors que les études précédentes étaient en général réalisées sur multicouches autosupportées.

Dans cette partie, nous avons montré la germination et la croissance latérale de la première phase qui se forme entre un métal et un substrat de Si(100) par des expériences de DSC. En effet, lors de la réaction des trois systèmes (Pd/Si, Pt/Si et Ni(Pt)/Si), les expériences de DSC montrent la présence de deux pics exothermiques correspondant à la formation d'un seul composé. Le premier pic de DSC est attribué à la croissance latérale des germes. De plus, nous

avons confirmé la germination et la croissance latérale de la phase Ni₂Si avec la sonde atomique tomographique assistée par laser femtoseconde.

Nous avons déterminé les paramètres cinétiques de germination-croissance latérale des phases Pt₂Si, Pd₂Si et Ni₂Si à partir des simulations des spectres de DSC par un modèle qui prend en compte les deux phénomènes : la croissance latérale des germes et la croissance dans la direction normale.

2. Formation contrôlée par la diffusion réactive

Dans la plupart des réactions des films minces métal/silicium, il a été observé que le carré de l'épaisseur du siliciure varie linéairement avec le temps lors des recuits isothermes. Ceci est caractéristique d'une formation contrôlée par la diffusion. Les variations avec la température du taux de formation (pente de la courbe) donnent alors l'énergie d'activation de la croissance de la phase.

Dans nos expériences, nous avons également trouvé une variation quasi-parabolique lors des recuits isothermes. D'autre part, les thermogrammes de DSC obtenus pour différentes rampes se superposent, dans la plupart des cas, au niveau de la montée du pic principal : or, ceci est caractéristique d'une croissance contrôlée par l'interfaceⁱ. Nemouchi et al¹⁷ ont obtenus des résultats similaires pour la formation de Ni₂Si par réaction entre un film mince de Ni et du silicium amorphe. Ils ont donc utilisé un modèle de croissance qui prend en compte à la fois la réaction à l'interface (régime linéaire) et la diffusion atomique (régime parabolique), cette loi, appelée « linéaire-parabolique »ⁱⁱ, leur a permis de simuler à la fois les diagrammes de DRX et thermogrammes de DSC.

Nous allons maintenant rappeler cette loi avant de l'utiliser pour simuler nos résultats expérimentaux.

ⁱ Dans le cas de croissance contrôlée par l'interface ($K_d \gg K_r$) l'équation 4 devient $\frac{dZ}{dt} = K_r \times \frac{\Delta\mu^{Ni}}{K_B T} = K_{r0} \times \frac{\Delta\mu^{Ni}}{K_B T} \exp\left(-\frac{E_r}{K_B T}\right)$. En général, le terme $\frac{\Delta\mu}{K_B T}$ varie peu dans la gamme de température et sa variation peut être négligé par rapport à la variation en $\exp\left(\frac{1}{K_B T}\right)$. On peut donc considérer que le terme $\frac{\Delta\mu}{K_B T}$ est constant et écrire que $\frac{dZ}{dt} = K' \exp\left(\frac{E_r}{K_B T}\right)$. Quelle que soit la rampe, le signal DSC qui est proportionnel à dZ/dt ,

va donc être une fonction exponentielle et toutes les courbes DSC avec les différentes rampes vont se superposer. K_r , la mobilité d'interface.

ⁱⁱ La loi n'est linéaire- parabolique seulement lors d'une isotherme.

L'accroissement de l'épaisseur Z de la couche (équation 1) peut s'exprimer en utilisant la loi linéaire-parabolique qui prend en compte à la fois la diffusion et la réaction à l'interface.

$$\frac{dZ}{dt} = \frac{K_d \times K_r}{K_r Z + K_d} \times \frac{(\Delta\mu^{Ni})}{K_B T} \quad \text{Équation 4}$$

avec $\Delta\mu^{Ni}$ la différence de potentiel chimique aux bord de la couche, T la température, t le temps et K_B la constante de Boltzmann.

La mobilité d'interface et le coefficient de diffusion s'écrivent $K_r = K_{r0} \exp(-\frac{E_r}{K_B T})$ et $K_d = K_{d0} \exp(-\frac{E_d}{K_B T})$ avec K_{r0} et K_{d0} les facteurs pré-exponentiels. E_r et E_d respectivement les énergies d'activation pour la migration de l'interface et pour la diffusion à travers la couche.

En général, la diffusion et la réaction à l'interface contribuent simultanément à la croissance mais c'est le phénomène le plus lent qui la contrôle. Ainsi, si la réaction limite la cinétique de croissance d'une phase, le coefficient de diffusion est élevé et la vitesse de réaction aux interfaces est lente, et inversement si c'est la diffusion qui limite.

Nous avons utilisé ce modèle de croissance contrôlée par diffusion et réaction à l'interface couplé au modèle de croissance latérale développé précédemment pour dégager les paramètres cinétiques de la croissance des phases Pd_2Si , Pt_2Si et Ni_2Si lors de la réaction d'un film mince de Pd , Pt et $Ni(5\%Pt)$ avec un substrat de silicium monocristallin.

Dans le chapitre III « Résultats expérimentaux », nous avons présenté les thermogrammes de DSC traités. Cependant, pour différents vitesses de recuit, nous avons observé que l'aire des pics variait, ce qui n'a pas de sens physique (l'échantillon analysé ayant quasiment la même masse pour toutes les expériences aux incertitudes de mesure de masse près). Cette variation thermique peut être liée à d'autres facteurs comme le comportement des différentes résistances de l'appareillage qui peuvent dépendre de la vitesse de chauffe. Une faible variation de la masse des échantillons lors des mesures de masse contribue aussi à la variation de l'aire mesurée. D'autre part, la soustraction de la ligne de base influence fortement la valeur de l'aire des pics de DSC. Pour nous affranchir de ce problème, nous avons procédé de la manière suivante :

Tout d'abord, nous avons calculé l'aire (a_r) rapportée à la vitesse de chauffe (r) correspondant à chaque recuit ($a_r = A_r/r$ avec A_r : aire « brute » mesurée). Puis, nous avons normalisé chaque diagramme (signal S_r) par rapport à l'aire correspondante ($s_r = S_r/a_r$). Enfin,

nous avons multiplié tous les diagrammes par l'enthalpie de formation (ΔH_f) de la phase concernée ($s_{rf} = \Delta H_f \cdot s_r$). Tous les thermogrammes de DSC qui sont présentés dans ce chapitre ont été traités suivant la même procédure.

De plus, nous avons utilisé l'intensité intégrée des pics de DRX pour ajuster nos paramètres cinétiques. En effet, l'intensité intégrée doit être utilisée car elle est représentative de la fraction volumique de la phase contrairement à l'intensité maximale qui peut évoluer fortement notamment avec les contraintes dans la couche. La figure 3 qui montre l'évolution de l'intensité maximale du pic de diffraction et celle de l'intensité intégrée illustre bien cette différence : l'intensité intégrée montre clairement un plateau correspondant à la fin de la formation de Pd_2Si alors que l'intensité maximale continue d'augmenter.

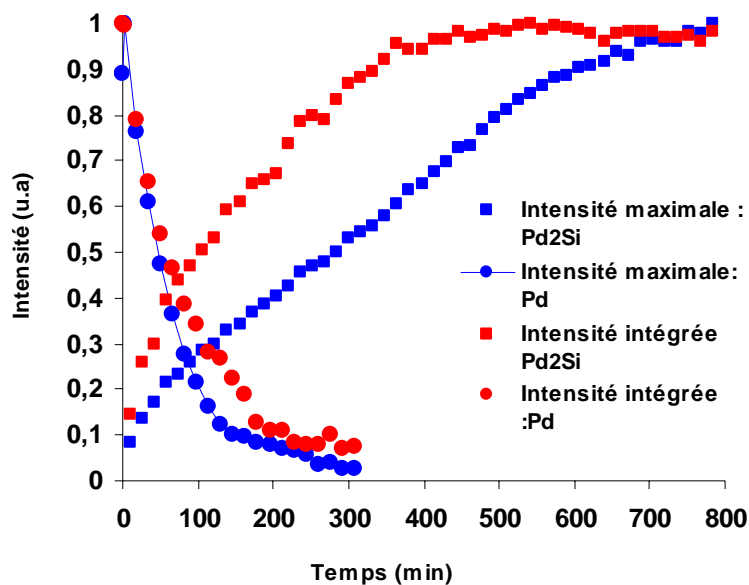


Figure 3 : Comparaison entre la variation de l'intensité maximale et l'intensité intégrée en fonction du temps, des pics (111) du Pd et (002) du Pd_2Si lors d'un recuit isotherme à 175°C.

Les simulations numériques ont été réalisées en tenant compte du profil de température réel incluant notamment (i) les rampes pour atteindre la température de consigne dans les recuits isothermes et par étapes ainsi que (ii) les paliers pour les recuits par étapes et (iii) les rampes pour les recuits isochrones. Comme les thermogrammes DSC ont un comportement proche d'une croissance contrôlée par l'interface, nous avons utilisé les énergies d'activation obtenus par analyse de Kissinger pour les mobilités d'interface.

• Croissance de Pd_2Si

La formation de la phase Pd_2Si représente un exemple modèle de la diffusion réactive, car Pd_2Si est la seule phase qui se forme lors de la réaction d'un film de palladium avec un substrat de silicium.

Les résultats de DRX montrent une tendance parabolique de la croissance de la phase Pd_2Si (figure 4). Les pics de DSC (qui correspondent à la croissance de Pd_2Si) pour les différentes rampes sont décalés en hauteur et en température les uns par rapport aux autres (figure 5(a)) : on a donc une contribution non négligeable de la diffusion dans les recuits isochrones.

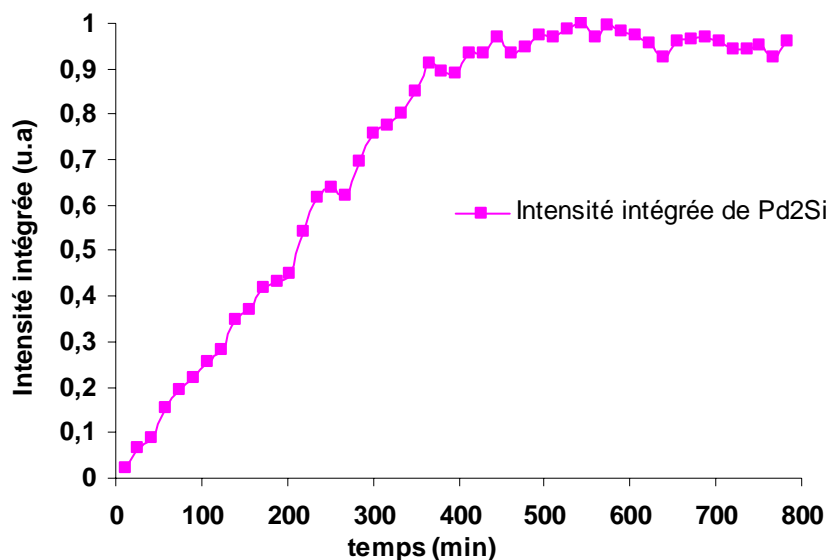


Figure 4 : Variation du carré de l'intensité intégrée en fonction du temps, de la raie de diffraction (002) de Pd_2Si lors d'un recuit isotherme à 175°C.

Nous avons simulé les thermogrammes DSC (figure 5(a)), le recuit par étapes (DRX (figure 5 (b))) ainsi que les recuits isothermes (DRX (figure 5(c)&(d))) avec le modèle qui prend en compte la croissance latérale des germes (1^{er} pic DSC) et ensuite la croissance de la phase Pd_2Si dans la direction normale (linéaire-parabolique). Les paramètres cinétiques sont résumés dans le tableau 2 avec une comparaison de la littérature. En faisant varier les paramètres de simulation, nous avons estimé l'erreur sur les énergies d'activation à environ 0,1 eV. L'erreur sur les températures est de l'ordre de 10 à 20 K.

Système	Phase formée	$Z_{\text{max}}(\text{nm})$	$K_{d0}(\text{cm}^2/\text{sec})$	$E_d(\text{eV})$	$K_{r0}(\text{cm}/\text{sec})$	$E_r(\text{eV})$
Pd/Si(100)	Pd_2Si	90	0,05	1,2	1,6	0,8
Pd/Si(100) ¹⁸	Pd_2Si		39	1.5		

Tableau 2 : Constantes cinétiques de la croissance normale de Pd_2Si issues de cette étude et données par Bower et al¹⁸. La précision sur les énergies d'activation et de l'ordre de 0.1 eV.

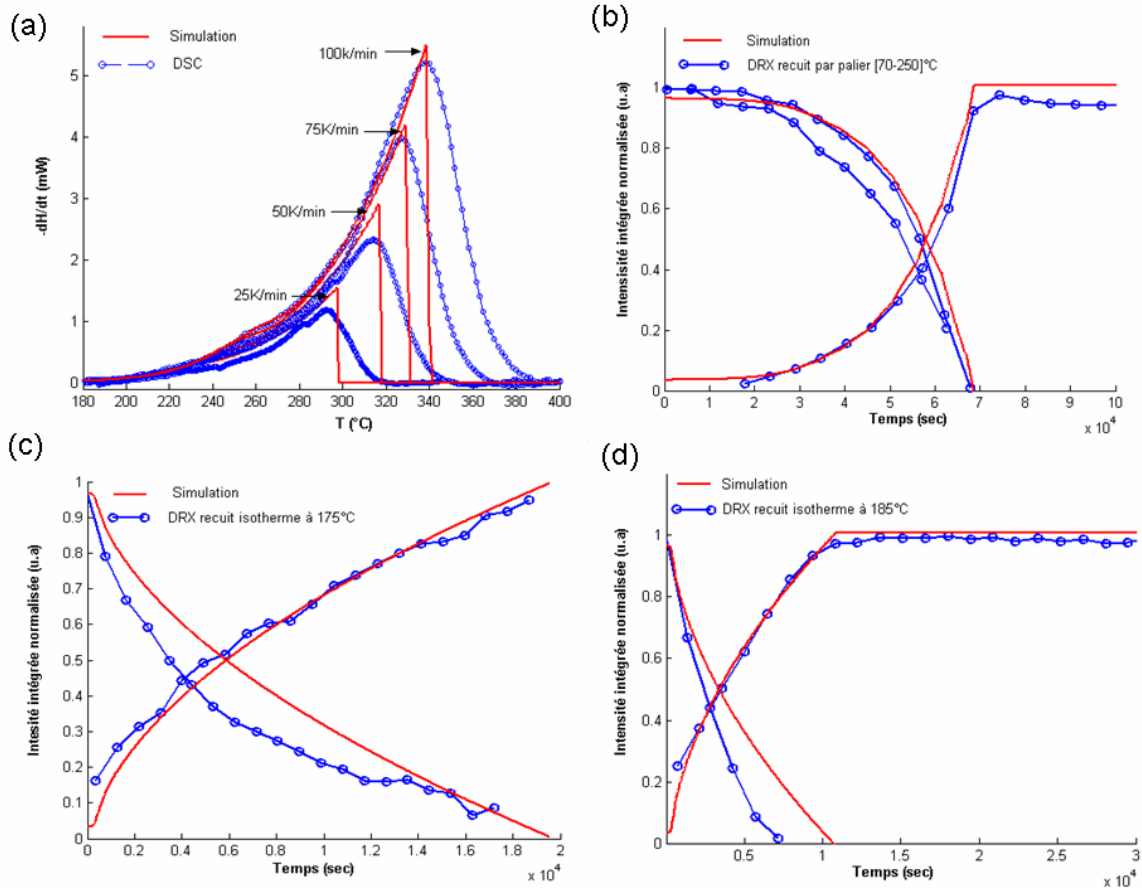


Figure 5 : Cas de 60 nm de Pd/Si(100) : (a) Thermogrammes de DSC et leurs simulations avec le modèle de la croissance latérale des germes et le modèle linéaire-parabolique de la croissance dans la direction normale pour différentes rampes 25, 50, 75 et 100 K/min. Simulation des résultats de DRX lors d'un recuit (b) par palier, (c) isotherme à 175°C et (d) isotherme à 185°C avec le même coefficient de diffusion que celui utilisé dans les simulations de DSC.

- **Croissance de Pt_2Si pour des épaisseurs de platine inférieures à 60 nm**

Nous avons observé une croissance séquentielle des siliciures de platine pour des épaisseurs du film de platine inférieures à 60 nm. Dans ce cas, la phase Pt_2Si est la première phase qui se forme jusqu'à la consommation complète du platine. Ensuite $PtSi$ croît par la transformation de $Pt_2Si \rightarrow PtSi + Pt$.

L'évolution de l'épaisseur de la phase Pt_2Si obtenue par DRX montre une tendance linéaire (figure 6(c)) en fonction du temps lors d'un recuit isotherme à 175°C. Cela est confirmé par la superposition des thermogrammes de DSC, pour les différentes vitesses de recuit (figure 6 (a)). La phase Pt_2Si est donc limitée majoritairement par la réaction aux interfaces lors des recuits isothermes ou des vitesses de recuit rapide.

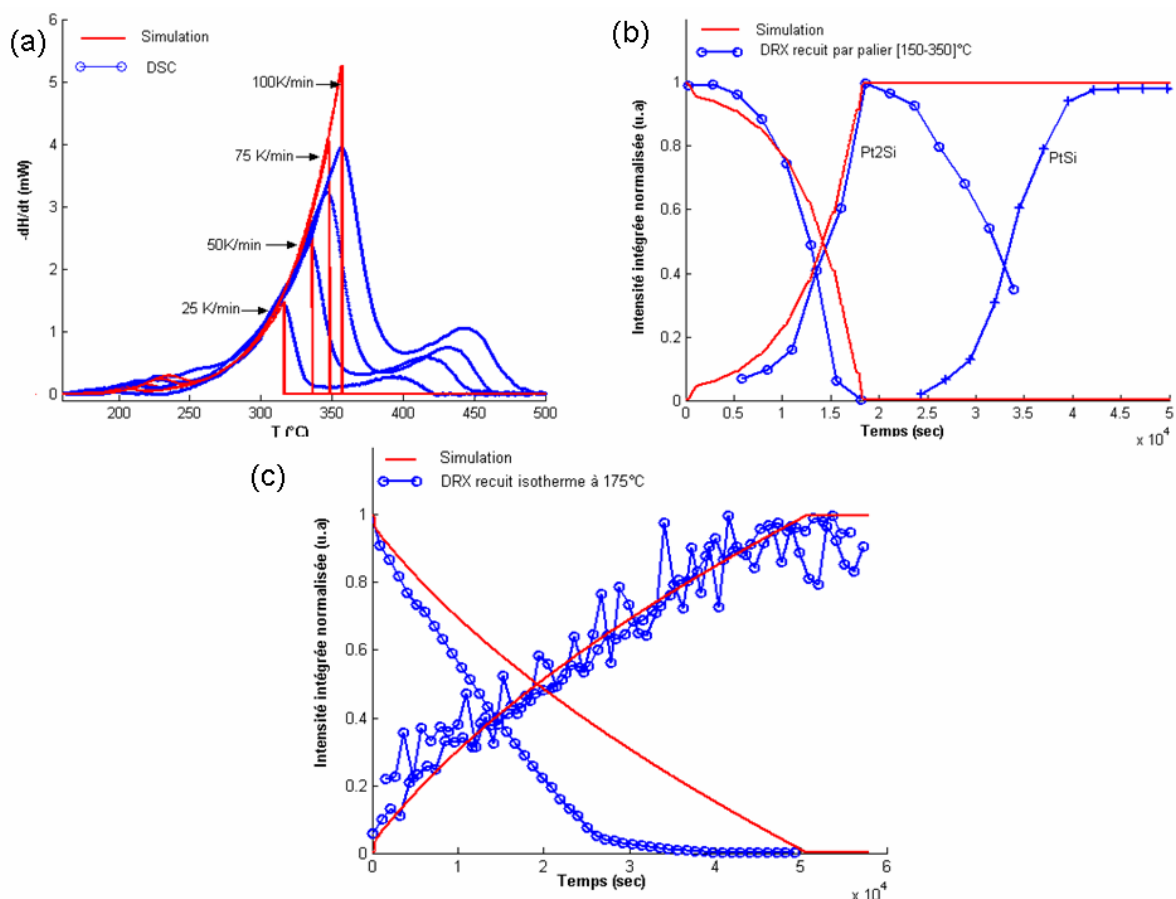


Figure 6 : Cas de 50 nm de Pt/Si(100) : (a) Thermogrammes de DSC et leurs simulations avec le modèle de la croissance latérale des germes et le modèle linéaire-parabolique de la croissance dans la direction normale pour différentes rampes 25, 50, 75 et 100 K/min. Simulation des résultats de DRX lors d'un recuit (b) par palier et (c) isotherme à 175°C avec le même coefficient de diffusion que celui utilisé dans les simulations de DSC.

Les simulations des thermogrammes de DSC avec le modèle linéaire-parabolique qui prend en compte la croissance latérale nous ont permis de déduire les constantes cinétiques de la croissance de Pt_2Si . Ces derniers sont résumés dans tableau 3 avec une comparaison de la littérature.

Système	Phase formée	$Z_{max}(nm)$	K_{d0} (cm ² /sec)	E_d (eV)	K_{r0} (cm/sec)	E_r (eV)
Pt/Si(100)	Pt_2Si	78	0,7	1,3	20	0.96
Pt/Si(100) ¹⁹	Pt_2Si		$4,3 \cdot 10^{-2}$	1.3		

Tableau 3 : Constantes cinétiques de la croissance normale de Pt_2Si issues de cette étude et données par Stark et al¹⁹. La précision sur les énergies d'activation et de l'ordre de 0.1 eV.

- **Croissance de Ni_2Si par réaction de $\text{Ni}(5\%\text{Pt})$**

Dans le cas de la réaction d'un film mince de nickel allié à 5% de platine avec un substrat de silicium monocristallin, l'allure du deuxième pic de DSC révèle une formation de Ni_2Si (figure 7(a)) contrôlée principalement par la réaction pour les rampes les plus élevées. Les résultats de DRX (recuit isotherme (figure 7(c) et (d)) montrent une tendance parabolique avec le tempsⁱⁱⁱ ce qui signifie que dans ce cas la croissance de Ni_2Si est limitée par la diffusion.

Nous avons simulé la croissance de la phase Ni_2Si par le même modèle que précédemment et les paramètres cinétiques de la croissance normale de la phase Ni_2Si sont aussi résumés dans le tableau 5 avec une comparaison de la littérature. Il faut noter que nous avons négligé la croissance simultanée de NiSi avec Ni_2Si , en supposant uniquement la croissance de la phase Ni_2Si . En effet, la variation de l'épaisseur de la phase NiSi est très faible par rapport à la phase Ni_2Si , lorsque les deux phases croissent simultanément.

Les premiers pics ne sont pas très bien décrits par la simulation suivant la rampe. En effet, en fonction de la rampe, la redistribution du Pt doit être différente. Cela modifie sans doute la croissance latérale des germes de Ni_2Si et donc la température à laquelle cette croissance a lieu.

ⁱⁱⁱ Comme nous l'avons précisé précédemment, la croissance de Ni_2Si en présence de platine est d'abord parabolique puis se ralentit ensuite. Ce point sera discuté dans la suite.

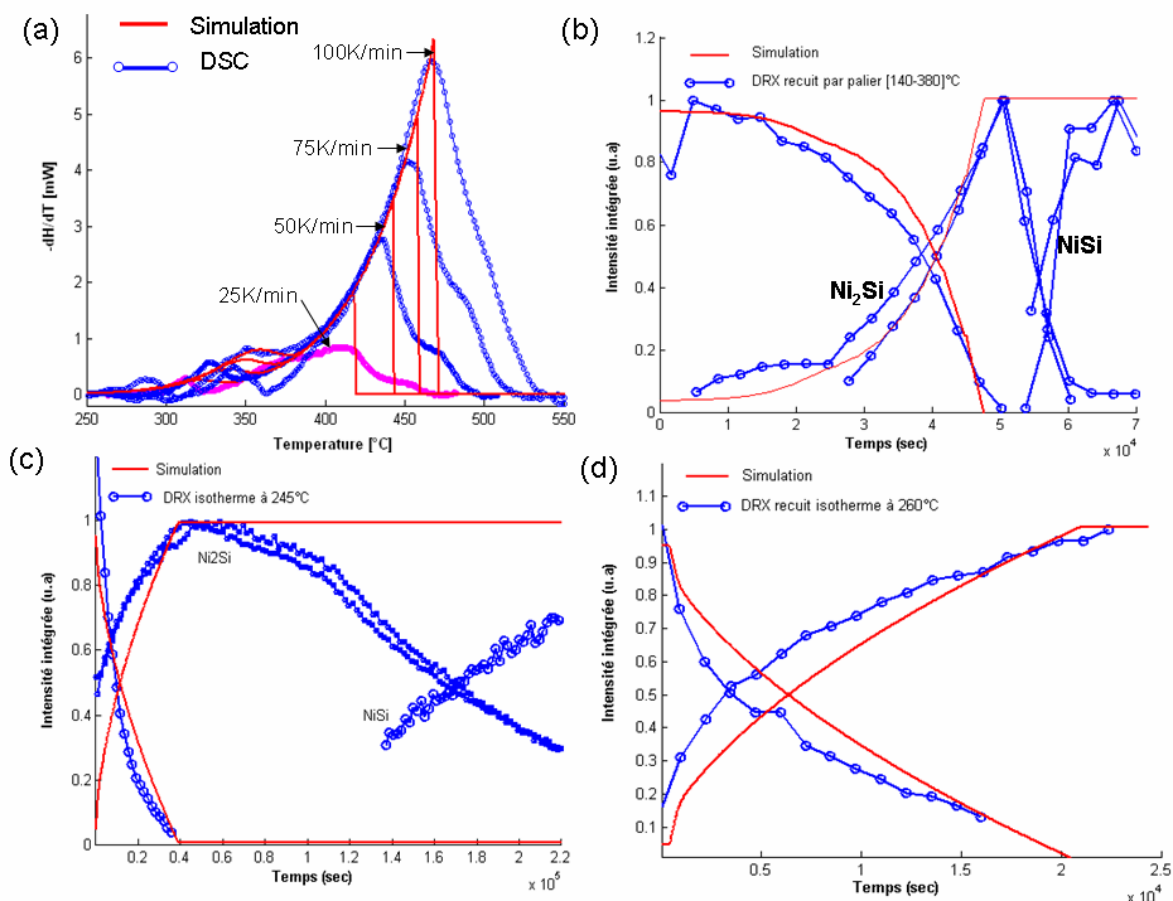


Figure 7 : (a) Thermogrammes de DSC et leurs simulations avec le modèle de la croissance latérale des germes et le modèle linéaire-parabolique de la croissance dans la direction normale pour différentes rampes 25, 50, 75 et 100 K/min (cas de 80 nm de $\text{Ni}(5\%\text{Pt})/\text{Si}(100)$). Simulation des résultats de DRX lors d'un recuit (b) par palier, (c) isotherme à 245°C et (d) isotherme à 260°C avec le même coefficient de diffusion que celui utilisé dans les simulations de DSC (cas de 50 nm de $\text{Ni}(5\%\text{Pt})/\text{Si}(100)$)).

Cependant, lors d'un recuit isotherme (figure 7(c)&(d)), l'évolution de l'épaisseur est parabolique en fonction du temps de recuit. Une différence de la croissance entre la courbe expérimentale et la courbe simulée est observée, liée à la redistribution du platine. Le Pt retarde la cinétique de formation de Ni_2Si par le rejet du Pt dans le film de nickel non consommé. Ce rejet a probablement aussi pour effet d'abaisser l'intensité du deuxième pic de DSC lors d'un recuit à 25 K/min. En revanche, lorsque les vitesses de recuit sont élevées, le rejet du platine doit être moins important. Ceci peut être lié soit à l'effet de la température sur la solubilité du platine dans la phase Ni_2Si , soit au fait que le système n'a pas le temps d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Une rampe importante peut aussi modifier la redistribution du Pt et donc la formation des siliciures.

Système	Phase formée	$Z_{\max}(\text{nm})$	$K_{d0} (\text{cm}^2/\text{sec})$	$E_d (\text{eV})$	$K_{r0} (\text{cm}/\text{sec})$	$E_r (\text{eV})$
Ni(5%Pt)/Si (100)	Ni ₂ Si	130	1	1,55	0,35	0,9
Ni/Si ¹⁷ amorphe	Ni ₂ Si	75	1.67	1.5	0.25	0.8

Tableau 4 : Constantes cinétiques de la croissance normale de Ni₂Si issues de cette étude et données par Nemouchi et al¹⁷. La précision sur les énergies d'activation et de l'ordre de 0.1 eV.

Nous remarquons que le coefficient de diffusion du nickel dans la phase Ni₂Si et la vitesse de la mobilité d'interface sont plus faible, si l'on compare au cas du nickel pur, dans le cas de la réaction d'un film de Ni(5%Pt) avec un substrat de Si.

• Comparaison des systèmes

Nous avons montré que, dans la plupart des cas, la croissance des phases est contrôlée à la fois par la diffusion et par la réaction aux interfaces. Nous avons également observé que le comportement parabolique est plus marqué pour les recuits isothermes alors que la réaction et l'interface joue un rôle prépondérant pour les recuits isochrones, ceci d'autant plus que la rampe est importante. En fait, nous pouvons considérer l'existence d'une épaisseur de « transition » en dessous de laquelle la croissance est principalement contrôlée par la réaction à l'interface, alors qu'au-delà de cette épaisseur, la croissance est principalement contrôlée par la diffusion. La frontière entre ces domaines est définie par la relation entre l'épaisseur de la phase et la température du recuit.

$$e_t = \frac{K_{d0}}{K_{r0}} \exp\left(\frac{-(E_d - E_r)}{K_B T_t}\right) \quad \text{Équation 5}$$

avec e_t l'épaisseur de transition et T_t la température de transition.

La figure 8 représente la température de transition en fonction de l'épaisseur pour les différents systèmes. Il faut noter que la croissance est toujours contrôlée par les deux phénomènes (diffusion et réaction) mais sera de plus en plus contrôlée par un phénomène au fur et à mesure que l'on s'éloigne des courbes de la figure 8. Nous avons aussi reporté la variation de l'épaisseur en fonction de la température pour les expériences de DSC et les recuits isothermes en DRX. On voit que les recuits isothermes sont en majeure partie situés dans le domaine principalement contrôlé par la diffusion alors que les expériences DSC sont dans le domaine contrôlé par l'interface. D'une manière générale, on voit que le contrôle par réaction interfaciale est prédominant à faibles épaisseurs et hautes températures. C'est très important pour la microélectronique où l'épaisseur des films décroît continuellement et où les

recuits sont faits avec des rampes importantes (recuit flash). Il faut tout de même préciser que l'analyse développée dans ce paragraphe repose sur l'hypothèse que les phénomènes physiques ne changent pas en cours de recuit et/ou avec la température. Notamment, on peut s'attendre à un changement de la diffusion. En effet, les siliciures étant polycristallins, la diffusion va être une combinaison de diffusion dans les grains et aux joints de grains. Les contributions respectives de ces deux phénomènes vont changer en fonction de température puisqu'ils n'ont pas en général la même énergie d'activation. Les structures des joints de grains ainsi que la taille des grains vont aussi certainement être modifiés en cours de recuit et changer la diffusion aux joints de grains. Des remarques similaires peuvent être appliquées à la mobilité d'interface qui peut varier avec la présence d'impuretés et la structure des interfaces.

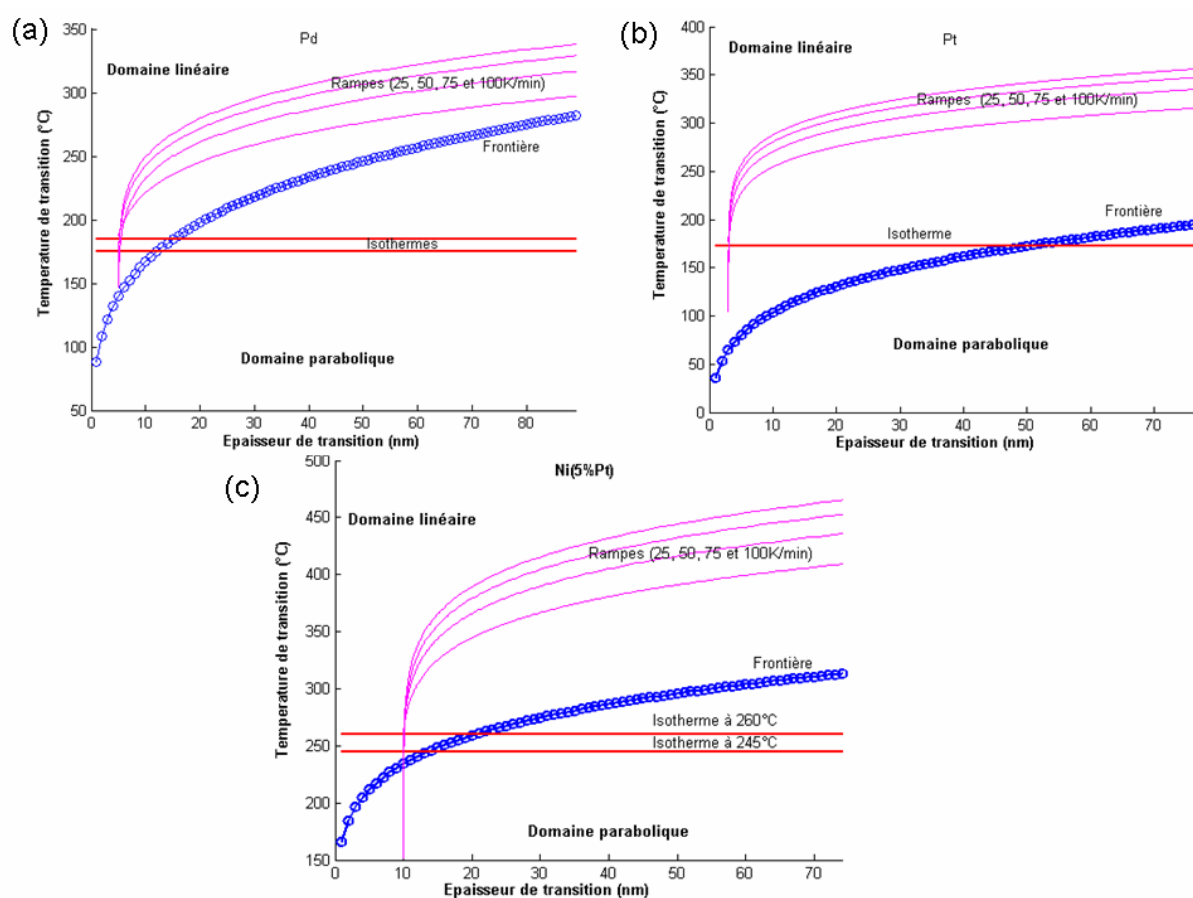


Figure 8 : Représentation de la température de transition en fonction de l'épaisseur des systèmes (a) Pd/Si(100) (b) Pt/Si(100) et (c) Ni(5%Pt)/Si(100)

Grâce à ce modèle et malgré les restrictions que nous venons d'évoquer, nous avons pu déterminer les constantes cinétiques, i.e. les coefficients de diffusion et les mobilités d'interface, qui sont reportés dans les tableaux 2, 3 et 4.

Pour une comparaison plus claire, nous avons reporté l'évolution des coefficients de diffusion (figure 9(a)) et de la vitesse de réaction (figure 9(b)) pour les trois phases Ni_2Si ,

Pd_2Si et Pt_2Si en fonction de l'inverse de la température. Nous avons également reporté sur la figure 9 des valeurs "typiques" de la littérature pour ces composés. Nos mesures sont en accord avec les mesures précédentes.

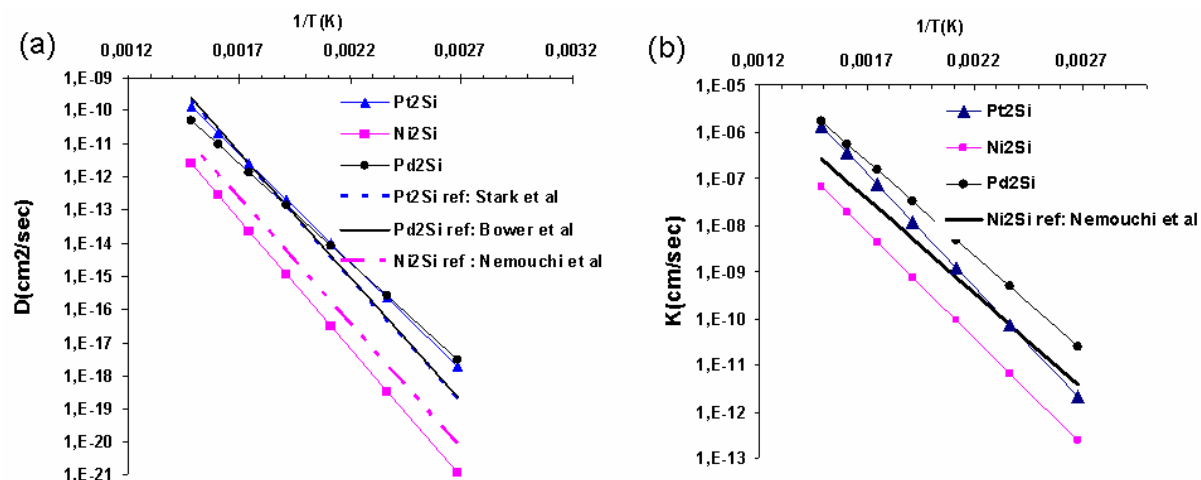


Figure 9 : (a) Variation du coefficient de diffusion et (b) variation de la vitesse de réaction à l'interface en fonction de l'inverse de la température.

Nous remarquons que les coefficients de diffusion du platine dans Pt_2Si et du palladium dans Pd_2Si sont similaires et plus élevés que ceux du Ni dans Ni_2Si en présence de platine. En général, la température de formation et le coefficient de diffusion sont approximativement proportionnels aux températures de fusion des siliciures²⁰. Les températures de fusion de Ni_2Si , Pd_2Si et Pt_2Si étant respectivement 1250, 1331 et 1100°C, il est cependant difficile de tirer des conclusions puisqu'il n'y a pas une variation systématique.

La mobilité d'interface pour Pt_2Si est moins élevée que celle du palladium mais plus grande que celle du nickel. Une conséquence logique du fait que les coefficients de diffusion et les mobilités d'interface du Pt et du Pd sont plus élevés que ceux du Ni (et en particulier du Ni allié) est que la température de formation des siliciures de Pt et Pd est plus basse que celle du Ni. De nombreux paramètres et phénomènes physiques peuvent intervenir dans les mobilités d'interface. On peut citer notamment (cf : chapitre 1): (i) la réaction à l'interface – l'énergie d'activation correspondant alors à un état activé de la « molécule » avant d'atteindre l'état stable (ii) la diffusion à travers l'interface (iii) la cinétique d'attachement avec une énergie d'activation qui correspondrait à la diffusion de long de l'interface avant que l'atome « trouve sa place » (iv) la trainée « solute drag » exercée par des impuretés à l'interface (v) les contraintes et leur relaxation (vi) le déplacement de marches « ledges » dans le cas d'interface cohérentes. Nos résultats montrent clairement que l'addition d'impuretés (ou d'éléments d'alliage) modifie fortement la mobilité d'interface puisque l'addition de platine diminue cette quantité pour Ni_2Si . L'effet « solute drag » est donc présent. Les autres phénomènes sont

plus difficiles à mettre en évidence mais la relaxation des contraintes doit jouer un rôle comme nous le verrons plus tard.

Conclusion

La cinétique de croissance des siliciures Pt_2Si , Pd_2Si et Ni_2Si est contrôlée par la diffusion et la réaction aux interfaces, lors de la réaction d'un film mince métallique avec un substrat de silicium monocristallin orienté (100).

La loi linéaire parabolique permet d'autant mieux de décrire les mécanismes de croissance séquentielle au cours des réactions des films minces métalliques sur silicium que l'épaisseur diminue comme l'a décrit d'Heurle et *al*²¹. De même, ces auteurs pensaient que l'application de la loi linéaire parabolique est généralisable et notamment pour les siliciures métalliques. Nos mesures ont permis de confirmer ces hypothèses pour les siliciures Ni_2Si , Pd_2Si et Pt_2Si . Enfin, à partir des simulations des résultats expérimentaux, nous avons déduit les constantes cinétiques de croissance des siliciures métalliques étudiés. Ces constantes sont essentielles pour comprendre la croissance séquentielle dans le cadre du modèle de compétition cinétique. Leur détermination devrait permettre une meilleure compréhension des mécanismes fondamentaux de réaction en films minces et un meilleur contrôle de la formation des phases en vue d'applications. Ceci est d'autant plus vrai que les échelles nanométriques sont concernées puisque la mobilité d'interface joue alors un rôle primordial.

3. Croissance séquentielle et simultanée dans la direction normale

Lorsqu'on recuit un couple de diffusion massif de deux éléments A/B à relativement hautes températures, toutes les phases présentes sur le diagramme d'équilibre A-B sont formées simultanément. Le taux de croissance d'une phase donnée ne dépend donc pas uniquement des caractéristiques propres de cette phase mais des caractéristiques de toutes les phases formées. Par contre, la formation des phases en film mince est en générale séquentielle. La croissance séquentielle des phases en film mince a été expliquée par une compétition cinétique^{22,23} de toutes les phases présentes.

Une phase riche en métal (M_2Si) est la première phase qui se forme dans tous les systèmes que nous avons étudiés. Cela a peut être un lien avec le fait que le gain d'énergie lié à la formation de cette phase est le plus important dans ces systèmes. De plus, la germination de ces phases est relativement facile, car certaines phases germent dès le dépôt du film métallique. Après l'étape de germination et croissance latérale, la croissance couche par couche de ces phases l'emporte dans l'évolution des systèmes. La croissance de M_2Si est contrôlée par une loi de diffusion-réaction dans tous les systèmes étudiés. Ainsi, une

croissance séquentielle des phases peut être le résultat d'une cinétique de croissance rapide de la première phase formée.

Ainsi, dans le cas du système Pd-Si, le diagramme d'équilibre présente plusieurs siliciures qui peuvent être formés lors de la réaction, alors que nous n'observons la formation que d'une seule phase Pd₂Si en film mince, en accord avec la littérature (chapitre 1). Cela pourrait être expliqué par une cinétique très rapide de la phase Pd₂Si.

La réaction entre un film de platine et un substrat de silicium monocristallin est un exemple original que nous avons rencontré au cours de ces travaux. En effet, ce système présente une transition de croissance séquentielle vers une croissance pseudo-simultanée, lorsqu'on augmente l'épaisseur du film de platine. Pour des épaisseurs inférieures à 60 nm, nous avons observé une croissance séquentielle de Pt₂Si suivie de PtSi, alors que dès que l'épaisseur du film de platine est supérieure à 70 nm, Pt₁₂Si₅ est la première phase qui se forme, elle continue à croître jusqu'à une épaisseur critique, puis les phases Pt₂Si et PtSi commencent à croître en présence du film de platine non consommé.

Cette croissance pseudo-séquentielle pourrait être le résultat d'une instabilité cinétique. La cinétique de croissance dépend des coefficients de diffusion propres à chacune des phases. Si ceux-ci sont trop faibles, la phase risque de ne pas apparaître. Des expériences sur le couple Ni/Al, avec ou sans germes introduits, ont montré que l'absence d'une phase n'est pas liée seulement aux conditions de germination, mais bien à celles de croissance²⁴. Une compétition cinétique entre deux phases²³ peut donc être envisagée. Si on suppose que les deux phases possèdent un régime cinétique linéaire-parabolique, il existe une compétition cinétique entre les deux composés décrit par le système d'équation suivant (cf chapitre I) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{de_1}{dt} = a_{11} \frac{D_1}{e_1 - \frac{D_1}{v_1}} - a_{12} \frac{D_2}{e_2 - \frac{D_2}{v_2}} \\ \frac{de_2}{dt} = a_{21} \frac{D_1}{e_1 - \frac{D_1}{v_1}} - a_{22} \frac{D_2}{e_2 - \frac{D_2}{v_2}} \end{array} \right.$$

avec e_1 et e_2 les épaisseurs des deux phases, les coefficients a_{ij} sont proportionnels aux enthalpies libres des composés. $D_1(D_2)$ et $v_1(v_2)$ sont les coefficients de diffusion et le taux de la mobilité d'interface de chaque phase 1(2).

Dans ce cas, la première phase commence à croître si $\frac{de_1}{dt} > 0$ jusqu'à ce qu'elle atteigne une épaisseur suffisante à partir de laquelle la deuxième phase peut croître. Cette épaisseur

critique dépend essentiellement du rapport du coefficient de diffusion de la première phase et du taux de réaction à l'interface de la deuxième phase.

Par contre, nous avons observé un décalage de la température de la formation de la première phase de 80°C environ (estimation à partir des expériences de DSC et de DRX) entre les deux gammes d'épaisseurs. En effet, lors d'un recuit isochrone à 50 K/min par DSC, la réaction commence à 250°C pour des épaisseurs inférieures à 50 nm et à 330°C pour des épaisseurs supérieures à 70 nm. Ce décalage est observé pour les différentes vitesses de recuit lors des mesures de DSC et par DRX. Il est très difficile de comprendre le facteur responsable de ce décalage, notamment il ne peut pas être expliqué par les équations ci dessus. Nous proposons deux hypothèses. La première repose sur les conditions de préparation des échantillons qui feraient varier l'état initial de l'interface d'un cas à l'autre. On peut ainsi imaginer la présence d'une faible couche d'oxyde à l'interface Pt/Si. Cette couche va bloquer la réaction entre le platine et le silicium jusqu'à la destruction de la couche d'oxyde. La présence des impuretés à l'interface va modifier fortement la germination des phases ainsi que la cinétique de croissance. Mais, il faut rappeler que les échantillons sont toujours préparés dans les mêmes conditions et avec le même dispositif expérimental. L'autre hypothèse repose sur la quantité totale d'impuretés présentes dans le film de platine. Plus l'épaisseur de platine est grande, plus la quantité totale d'impuretés est importante. Si nous supposons que la diffusion des impuretés (O, C et H) est très grande dans le platine, ces impuretés vont diffuser à basse température vers l'interface Pt/Si et former une barrière de réaction entre le platine et le silicium. La force motrice de cette diffusion pourrait être soit la formation d'une couche d'oxyde de silicium (l'oxyde de silicium se formant à la température ambiante), soit la ségrégation interfaciale. En effet, nous avons observé par SAT la présence d'impuretés de carbone et d'hydrogène dans un échantillon de Ni/NiSi. Et ces impuretés sont localisées dans les joints de grain de Ni et à l'interface Ni/NiSi (figure 10). Sur la figure 10, les atomes de Si se situent uniquement dans la phase NiSi et permettent de bien mettre en évidence l'interface.

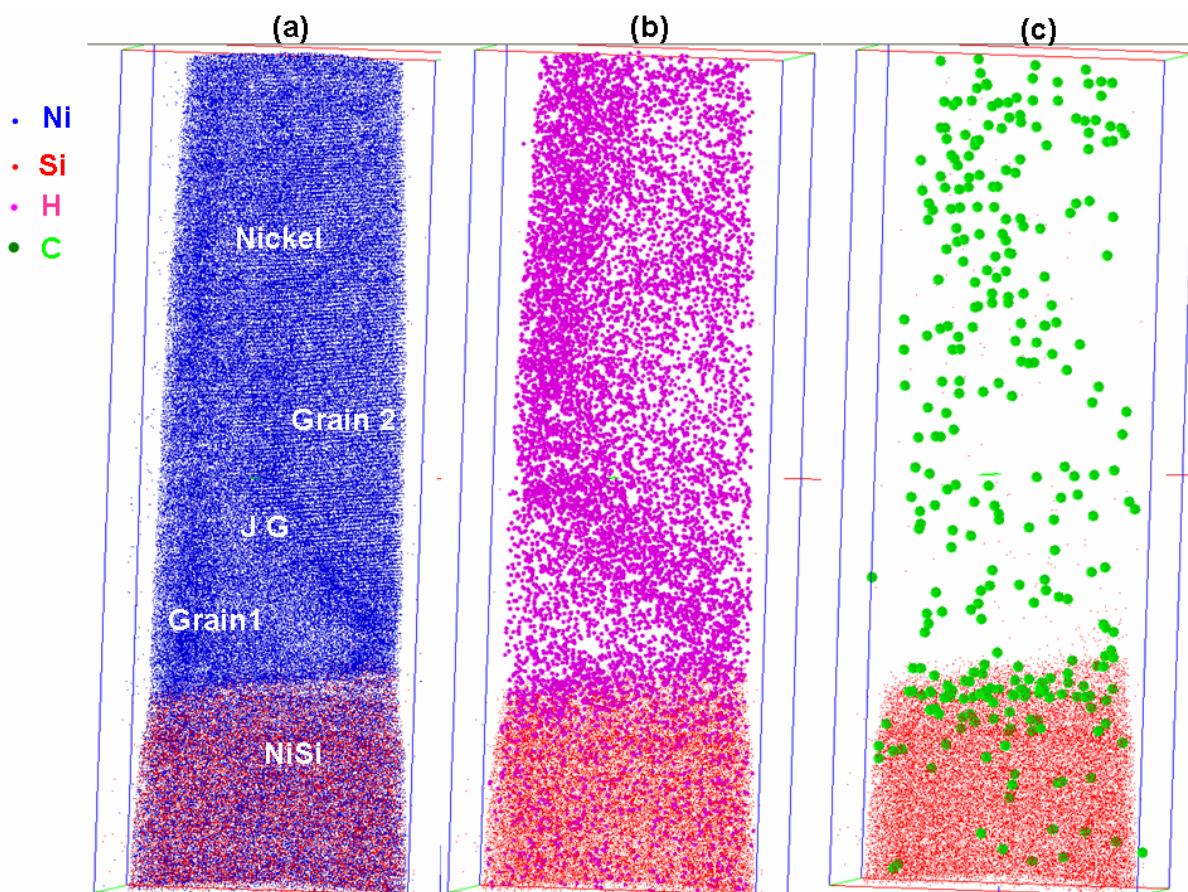


Figure 10 : Reconstruction en 3D d'un volume de Ni déposé sur NiSi par évaporation à la température ambiante (a) distribution des atomes de Ni et Si, (b) distribution des atomes de H et Si, et (c) distribution des atomes de C et Si.

D'autre part, dans le cas des systèmes nanométriques pour lesquels nos connaissances sont très limitées, l'étape de germination peut avoir beaucoup plus d'importance. En effet, des études expérimentales de réactions aux interfaces entre les multicouches bimétalliques d'épaisseurs variant de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres, ont montré que la séquence d'apparition des intermétalliques aux interfaces dépend du rapport des épaisseurs (composition moyenne des multicouches), de la période d'onde (somme des épaisseurs de deux couches) et des conditions d'élaboration^{25,26,27,28}. Il faut souligner que les résultats expérimentaux obtenus pour un même système sont parfois "contradictoires". Cela signifie d'une manière claire que les conditions expérimentales d'élaboration ont une importance significative sur les premières phases de la diffusion réactive (microstructure, contraintes internes,...).

Dans le cas de la réaction en film mince d'un film de nickel avec un substrat de silicium, la situation est assez complexe, car l'apparition de certaines phases ne dépend pas de l'épaisseur

mais doit dépendre principalement des conditions de préparation des films, au vu des divergences de résultats entre les différents auteurs.

La présence d'un élément d'alliage (Pt ou Pd) dans un film mince de nickel entraîne une croissance simultanée de NiSi et Ni₂Si qui pourrait être expliqué en termes de germination ou par l'existence d'équilibres ternaires plus favorables. Cependant, nous observons clairement que la présence de platine dans le film de nickel, retarde la cinétique de croissance de la phase Ni₂Si. Ce ralentissement semble favoriser la croissance simultanée de NiSi et Ni₂Si est en accord avec une compétition cinétique. Ce point sera détaillé dans la partie 5 de ce chapitre.

Conclusion

Nous avons montré l'existence d'une transition d'une croissance séquentielle à une croissance simultanée des siliciures de platine (Pt₂Si, Pt₁₂Si₅ et PtSi), dans le cas de la réaction d'un film mince de platine avec un substrat de silicium. Cette transition se traduit par l'existence des épaisseurs critiques des phases au delà des quelles PtSi croît en même temps que Pt₂Si, alors que le Pt n'est pas encore totalement consommé. Ceci est probablement dû au fait que la croissance des siliciures de platine dépend fortement de la quantité d'impuretés présentes. Ces impuretés sont responsables de la cinétique de la première phase et modifient la croissance des siliciures de platine et notamment leur séquence.

D'autre part, une cinétique rapide de Pd₂Si lors la réaction d'un film mince de palladium avec un substrat engendre la formation d'une seule phase (Pd₂Si). Les éléments d'alliages retardent la cinétique de formation de Ni₂Si, cela pourrait être responsable de la croissance simultanée de Ni₂Si et NiSi.

4. Phases transitoires

Les conditions d'apparition d'une phase intermédiaire ou de l'apparition échelonnée dans le temps de plusieurs phases, ainsi que la différence de comportement de couples formés des constituants A et B purs ou en présence d'un composé AB, dépendent non seulement des cinétiques de croissance, mais aussi des conditions de germination des phases intermédiaires⁵.

En film mince, si la cinétique de formation d'une phase est très rapide par rapport à celle des autres phases présentes dans le diagramme d'équilibre, nous n'observons que la formation de cette phase. On explique ainsi la formation de Pd₂Si et Pt₂Si sans la formation des phases intermédiaires (cf paragraphe précédent). De plus, la barrière de germination de ces deux phases est faible, car la phase Pt₂Si se forme lors du dépôt tandis que la température de germination de la phase Pd₂Si est faible (environ 250°C lors d'un recuit à 100 K/min).

En revanche, nous avons observé la formation de phases transitoires (apparition et disparition rapides de phases) lors de la réaction d'un film de nickel avec un substrat de silicium monocristallin orienté (100) en accord avec la littérature²⁹. Les mécanismes de formation des siliciures de nickel sont assez complexes car la séquence des phases qui se forment en film mince diffère selon les conditions de dépôt des couches de nickel. Dans ce système, nous pensons que l'étape de germination est cruciale ; la présence d'impuretés à l'interface jouant sans doute un rôle majeur.

La germination peut donc avoir des conséquences sur l'ordre d'apparition de phases intermédiaires et explique pourquoi les phases attendues ne sont pas toujours présentes.

En effet, la germination⁵ a un rôle crucial lors de la formation de plusieurs phases et en particulier pour les phases riches en silicium comme NiSi_2 , TiSi_2 ,.... Il a été aussi montré que l'addition d'éléments d'alliage pouvait influencer cette germination. Par exemple, l'addition de 5% de platine dans le film de nickel augmente la température de formation de la phase NiSi_2 de 150°C approximativement³⁰. Cependant, pour les premières phases à se former, la force motrice est en général très grande et la formation de la première phase ne devrait pas être limitée par la germination. En observant un diagramme isotherme présentant les courbes d'enthalpie libre des diverses phases en fonction de la composition du système, on s'aperçoit qu'une fois la première phase formée, il se peut que l'enthalpie libre correspondant à la force motrice ΔG_v pour une autre phase intermédiaire β soit très petite.

Les phases transitoires ne se forment en général pas en premier, leur barrière de germination peut être élevée et la présence des impuretés peut affecter leur germination. De plus, nous n'avons pas observé la formation de phases transitoires lors de la réaction d'un film allié en 5% de platine avec un substrat de silicium. Cela est en accord avec les résultats observés dans la littérature³¹ et semble confirmer l'effet des impuretés sur les phases transitoires. La disparition des phases transitoires en présence du platine pourrait donc être expliquée par une augmentation de la barrière de germination des phases transitoires. L'ajout de 5% de Pt augmente la barrière de germination des phases transitoires mais favorise la croissance simultanée de Ni_2Si et NiSi . Il se peut aussi que la redistribution du platine lors des premiers stades de formation des siliciures de nickel soit responsable de la suppression de ces phases.

La situation peut souvent être si complexe et compliquée qu'on peut la résumer par une remarque de d'Heurle *et al*³² "Si l'on veut savoir précisément ce qui se passe dans un système réactif donné sous certaines conditions, on doit étudier ce même système sous les mêmes conditions". Nous avons travaillé quasiment dans les mêmes conditions de préparation et d'analyses pour éviter cet effet.

Conclusion

La présence des phases transitoires est certainement gouvernée par le phénomène de germination. Les différences de préparation des échantillons et de conditions d'analyse expliquent les différences entre les résultats obtenus sur le système Ni-Si. La présence d'impuretés aux interfaces doit influencer fortement la germination des phases transitoires.

5. Influence des éléments alliés sur la croissance

Nous avons étudié principalement l'influence d'éléments d'alliages sur la formation des siliciures de nickel à basse température et nous avons montré que l'ajout de ces éléments modifie fortement la formation:

a) deux siliciures, NiSi et Ni₂Si, sont formés après dépôt : NiSi forme une couche homogène et la phase Ni₂Si est présente sous la forme d'une particule en accord avec une étape de germination et croissance latérale. La phase NiSi présente un aspect nanocristallin ou mal cristallisé.

b) dès que le système est soumis à un recuit, la phase NiSi devient polycristalline. Nous avons donc attribué le premier pic de DSC lors de la réaction d'un film allié en 5% de platine à la cristallisation de la couche NiSi présente après dépôt.

c) Après la germination et la croissance latérale de la phase Ni₂Si, les deux siliciures NiSi et Ni₂Si, croissent simultanément en présence du film de nickel allié non consommé.

d) la cinétique de formation de Ni₂Si est ralentie par rapport au nickel pur.

e) la croissance de NiSi présente deux régimes de croissance : la cinétique de croissance de NiSi est faible par rapport à la croissance de Ni₂Si au cours de formation simultanée des deux siliciures.

f) les phases transitoires sont supprimées lors des recuits, ceci est certainement dû à la présence du platine aux interfaces, limitant la formation de ces phases transitoires.

g) nous n'avons pas observé la formation de siliciures de platine lors de la réaction d'un film de nickel allié en 5% de platine avec un substrat de silicium bien que le Pt réagisse avec Si pour former Pt₂Si vers 200-250°C et PtSi vers 300°C. La structure de Pt₂Si est différente de celle de Ni₂Si, mais PtSi et NiSi ont la même structure cristalline : orthorhombique de type MnP avec des paramètres de maille relativement proche. De plus, aucun auteur n'a indiqué la formation de siliciures de Pt dans le cas d'alliage Ni(Pt) faiblement concentré.

Le rôle du Pt sur la germination–croissance latérale et sur les phases transitoires a été discuté auparavant.

La présence simultanée de deux siliciures avec le métal pendant la croissance des siliciures est rarement observée pour les films minces. Généralement, les phases apparaissent séquentiellement et non simultanément comme nous l'avons vu dans le cas de la réaction d'un film de Ni allié à 5% de platine avec un substrat de silicium. Les études précédentes^{33,34,35} réalisées sur la réaction d'un film allié en 5% platine avec un substrat de silicium n'ont pas mis en évidence cette croissance simultanée de Ni_2Si et NiSi sans doute en raison de l'épaisseur faible de NiSi .

D'après le modèle de compétition cinétique, la formation séquentielle de Ni_2Si et NiSi se produit quand l'épaisseur de Ni_2Si est inférieure à une valeur critique fixée par le taux de formation de NiSi (à l'interface $\text{Ni}_2\text{Si}/\text{Si}$) mais aussi grâce à l'efficacité du transport du nickel dans la phase Ni_2Si . Dans les premières étapes, la cinétique de croissance de la phase Ni_2Si est similaire à celle observée dans le cas du nickel pur. Avant la consommation complète du nickel allié, le taux de croissance de la phase Ni_2Si diminue suggérant que la diffusion du nickel est réduite par l'accumulation du platine dans le film de nickel allié non consommé. La croissance simultanée de NiSi et Ni_2Si lors de la réaction d'un film allié en 5% de Pt ou de Pd pourrait donc être expliquée parce que :

- soit la diffusion du nickel dans la phase Ni_2Si a diminué en présence du platine aux interfaces et aux joints de grains.
- soit le taux de formation de NiSi à l'interface $\text{Ni}_2\text{Si}/\text{Si}$ a augmenté en présence du platine aux interfaces.

En pratique, il semble assez difficile de choisir l'un de ces deux effets, étant donné que la présence du platine affecte à la fois les propriétés d'interface (taux de réaction) et de volume (coefficients de diffusion). L'accumulation d'une couche enrichie en platine agissant comme une barrière de diffusion pour le nickel à l'interface $\text{Ni(Pt)}/\text{Ni}_2\text{Si}$ doit également être prise en compte. Puisque l'efficacité de cette barrière (due à la fois à sa composition et à son épaisseur) est dépendante du temps, on comprend aisément la complexité de la cinétique de formation des siliciures quand des redistributions d'impuretés se produisent simultanément.

Ce rôle des impuretés sur la formation des siliciures de nickel a été mentionné par Ma et al³⁶ qui ont trouvé que les phases Ni_2Si et NiSi se forment simultanément quand le nickel réagit avec un film amorphe de silicium contaminé par du carbone. Une concentration élevée d'oxygène dans un film métallique peut également induire des effets identiques comme cela a été montré pour d'autres siliciures (Mn^{37} , Mo^{38} , Pt^{39} , Co^{40}). L'ajout d'une faible quantité d'or dans un film de nickel entraîne aussi une croissance simultanée de Ni_2Si et NiSi ⁴¹.

Finalement, il est raisonnable de dire que la barrière de diffusion créée par l'accumulation de platine (ou de palladium) dans la couche restante de nickel allié contrôle les étapes de la croissance des siliciures. L'énergie d'activation de la réaction liée à la croissance de la phase Ni_2Si en présence de platine est supérieure à celle du nickel pur déduite des simulations des spectres DSC. L'augmentation de cette énergie d'activation traduit un ralentissement de la cinétique de croissance de Ni_2Si en présence du platine.

Quand le film de nickel est totalement consommé, la croissance de Ni_2Si continue par le grossissement des grains de la phase Ni_2Si . Si on regarde l'évolution des intensités des pics de diffraction normalisées de chaque phase en fonction du temps de recuit à 210°C (figure 11(a)), nous remarquons un domaine (entre 60 et 120h) dans lequel la phase Ni_2Si n'évolue pas avec le temps. Afin de comprendre ce point, nous avons suivi l'évolution des distances interréticulaires de la phase Ni_2Si en fonction du temps de recuit. Cette variation n'est sans doute pas due à un changement de composition chimique car la phase Ni_2Si présente peu d'écart à la stoechiométrie. Elle doit donc être liée à la déformation que l'on peut calculer à partir de la distance interréticulaire des plans atomiques perpendiculaires à la normale avec la

formule :

$$\varepsilon_{\perp}(t) = \frac{d(t) - d_0}{d_0} = \frac{\sin \theta_0}{\sin \theta(t)} - 1$$

où ε_{\perp} la déformation perpendiculaire, t le temps, $d(t)$ la distance interréticulaire à l'instant t , $\theta(t)$ l'angle de diffraction de la position de Bragg à l'instant t correspondant à $d(t)$, θ_0 et d_0 la position et la distance relaxées. Dans notre cas, la distance relaxée d_0 est prise comme étant la valeur la plus grande de l'angle de diffraction de la phase Ni_2Si .

La formation des siliciures de nickel s'accompagne de contraintes dues au changement de volume local lors de la réaction. Ces contraintes sont fortement compressives⁴² au cours de la formation de Ni_2Si et moins importantes pour les phases suivantes.

Sur la figure 11(b), nous avons reporté la variation de la déformation au cours de temps de la phase Ni_2Si lors d'un recuit isotherme à 210°C (figure 11(a)). Cette déformation a été déduite à partir des réflexions (013), (211) et (020) de la phase Ni_2Si .

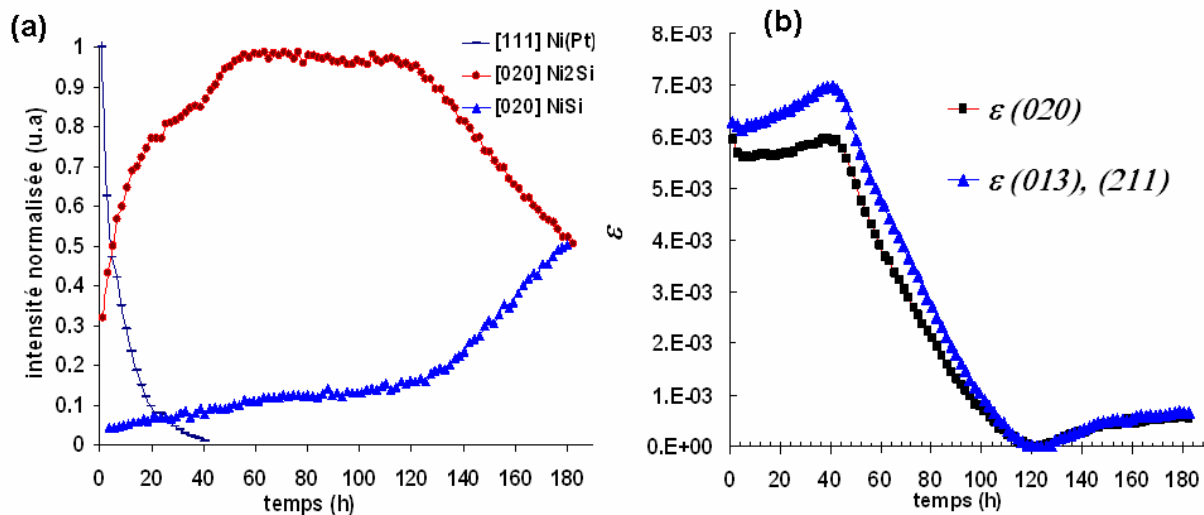


Figure 11 : Recuit isotherme à 210°C suivi par DRX *in situ* : (a) évolution des intensités normalisées des raies de DRX en fonction du temps de recuit correspondants aux phases Ni(Pt), Ni₂Si et NiSi et (b) évolution de la déformation de la phase Ni₂Si déduite des positions des pics de diffraction en fonction du temps de recuit.

Ces résultats montrent que les contraintes lors de la formation de Ni₂Si sont fortement compressives. Quand la croissance de la phase Ni₂Si est finie, la relaxation de la couche de Ni₂Si commence doucement et dure un temps relativement long (entre 40 et 120 h). En présence du platine, la relaxation de la phase Ni₂Si est donc très lente. Cela est certainement lié à l'accumulation du platine à l'interface Ni₂Si/NiSi. Au cours de cette relaxation, la phase Ni₂Si ne se transforme pas en NiSi. Ce n'est que lorsque la phase Ni₂Si est relaxée que le deuxième régime de croissance de NiSi commence aux interfaces.

Il reste à expliquer pourquoi la phase Ni₂Si ne se transforme pas en la phase NiSi avant qu'elle ne soit relaxée. La croissance de NiSi est plutôt contrôlée par la diffusion⁴³ bien que la réaction se fasse aux interfaces. Les contraintes peuvent modifier la diffusion et les équilibres thermodynamiques⁴⁴. Il a été montré que les contraintes induites par l'épitaxie cohérente sur un substrat sont l'origine d'un terme élastique dont il faut tenir compte dans l'équation de diffusion^{45,46}. Les contraintes modifient aussi les coefficients de diffusion⁴⁷. Un des effets des contraintes est de modifier la décomposition spinodale dans les alliages binaires avec un large effet de taille comme pour Au-Ni⁴⁵. En effet, Dans notre cas, il est possible que les contraintes modifient à la fois la réaction aux interfaces et la diffusion du nickel dans les siliciures.

Il est aussi possible que le platine accumulé initialement à l'interface Ni₂Si/NiSi contribue au blocage de la transformation de la phase Ni₂Si.

L'ajout de Pd a une influence similaire à celle du platine sur les mécanismes de formation des siliciures de nickel, car le platine et le palladium sont des métaux de transition appartenant

à la même colonne du tableau périodique (VIII) que le Ni et ont des structures identiques (CFC) et des paramètres de maille proches.

Conclusion

La métallurgie du système nickel-silicium devient plus complexe lorsque l'on ajoute un troisième élément comme le platine ou le palladium. Une augmentation de la barrière de germination de certaines phases pourrait expliquer la suppression des phases transitoires. D'autre part, l'accumulation du platine aux interfaces diminue la cinétique de formation de Ni_2Si , ceci étant sans doute le facteur principal responsable de la croissance simultanée de Ni_2Si et NiSi .

Enfin, un blocage de transformation de la phase Ni_2Si en NiSi est relié à la très lente relaxation de la phase Ni_2Si et/ou à l'accumulation du platine à l'interface $\text{Ni}_2\text{Si}/\text{NiSi}$.

II. Redistribution

Nous avons étudié la redistribution du platine et de l'arsenic lors de la formation des siliciures de nickel : les paramètres qui gouvernent cette redistribution doivent être valables à la fois pour les dopants et pour les éléments d'alliages. La vitesse de formation des phases, la solubilité, la diffusion et la ségrégation sont les principaux facteurs qui dirigent la redistribution d'une impureté au cours de la croissance des phases. Bien sûr, la redistribution et la formation des siliciures qui ont été présentés dans la partie I sont fortement interdépendantes.

Dans cette partie, nous allons discuter ces différents points pour les deux systèmes : Ni-Pt-Si et Ni-Si-As.

1. Solubilité du platine dans les siliciures de Ni

Lors de la réaction d'un film allié en platine avec un substrat de silicium, nous avons observé une accumulation du platine dans le film de nickel allié et à l'interface $\text{Ni}_2\text{Si}/\text{NiSi}$ au cours de la croissance simultanée des deux siliciures. Ces accumulations peuvent être expliquées en grande partie par une différence de solubilité du platine dans les différentes phases.

Pour comprendre cette redistribution, il est donc important de déterminer ou estimer la solubilité et la diffusion du platine dans les siliciures de Ni.

L'alliage Ni(Pt) forme une solution solide comprenant deux mises en ordre, Ni_3Pt et NiPt . Donc, la solubilité du platine dans un film de nickel est totale. De même, les phases NiSi et

PtSi peuvent former une solution solide $(\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x)\text{Si}$ en toutes proportions, car elles ont la même structure et des paramètres de maille proches. Par contre les deux phases Pt_2Si et Ni_2Si ont deux structures différentes et ne sont donc pas totalement miscibles.

Afin de déterminer la limite de solubilité du platine dans la phase Ni_2Si , nous avons préparé des échantillons massifs de la phase Ni_2Si avec différentes concentrations de platine. Le tableau ci-dessous récapitule les échantillons préparés :

Nom	Masse de Ni (g)	Masse de Pt (g)	Masse de Si (g)	Masse totale (g)	Proportion de Pt (%)	Recuit
Ni_2Si	13.5034	0	3.2307	16.7341	0	24 h 1073 K
$(\text{NiPt})_2\text{Si}_2$	12.7915	0.8676	3.1229	16.7821	2	24 h 1073 K
$(\text{NiPt})_2\text{Si}_5$	11.3037	1.9773	2.8465	16.1275	5	24 h 1073 K
$(\text{NiPt})_2\text{Si}_{10}$	9.6631	3.5686	2.5689	15.8006	10	192 h 1073 K

Tableau 5 : Récapitulatif des échantillons massifs de $(\text{Ni}(\text{Pt})_2)\text{Si}$ préparés par fusion à partir des éléments purs

Les matériaux de départ sont de haute pureté et sont découpés et pesés pour obtenir les proportions voulues. Ils subissent une fusion-solidification à l'aide d'un four à induction haute fréquence. Puis les échantillons sont recuits dans un four classique sous vide, à 800°C pour homogénéiser la taille des grains et stabiliser la ou les phase(s) formé(es). Le matériau ainsi obtenu est réduit en poudre avant l'analyse par DRX.

La position des pics de Bragg de chaque diagramme de DRX enregistré à la température ambiante, avec la géométrie Bragg-Brentano, est ensuite affinée afin de déterminer avec précision les paramètres de maille. Pour cela, nous avons utilisé le mode « Full Pattern Matching » du logiciel d'affinement Rietveld Fullprof⁴⁸. La figure 12 montre (a) les diagrammes de DRX et (b) la variation du volume de la phase Ni_2Si en fonction de la concentration du platine.

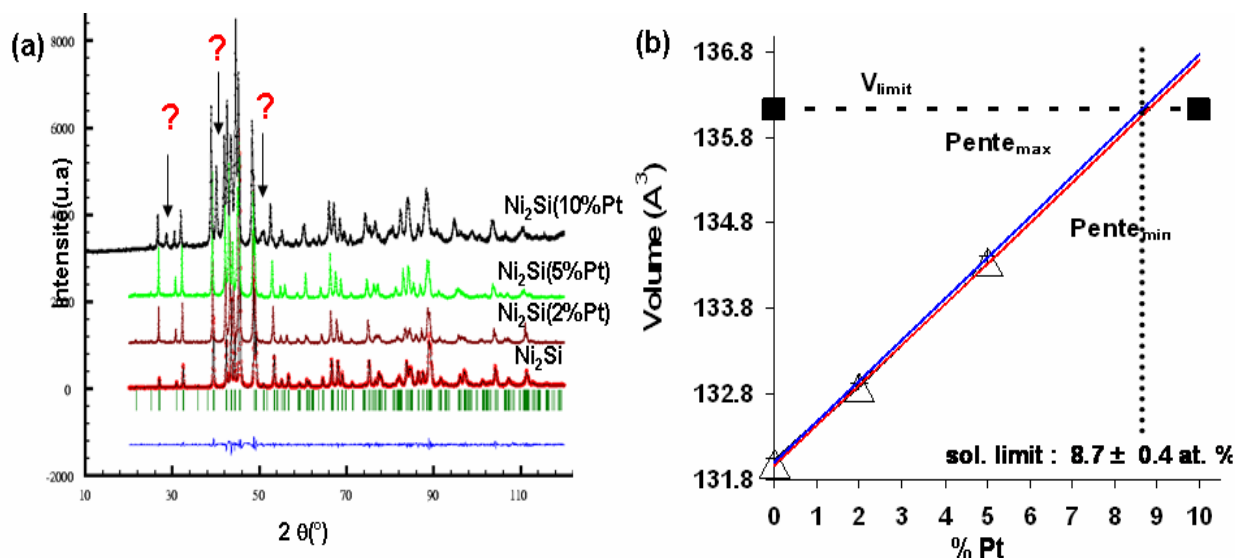


Figure 12 : (a) Diagrammes de DRX pour la phase Ni_2Si avec différentes concentrations en platine ($\lambda=1.54\text{\AA}$) et (b) variation du volume de la phase Ni_2Si en fonction de la concentration de platine dans la phase Ni_2Si .

Nous observons les pics de diffraction qui correspondent à la phase Ni_2Si pour les concentrations du platine inférieures ou égales à 5%. Plus la concentration du platine dans la phase Ni_2Si augmente, plus les pics de diffraction se déplacent vers les petits angles.

Lorsque la concentration de platine est de l'ordre 10% dans la phase Ni_2Si , nous observons l'apparition d'autres pics de diffraction qui ne correspondent pas à la phase Ni_2Si . Ces pics de Bragg correspondent probablement à la phase Pt_3Si (mais ils peuvent correspondre à d'autres siliciures de Pt). Autrement dit, lorsqu'on dépasse la solubilité limite du platine dans la phase Ni_2Si , la précipitation d'une nouvelle phase riche en platine (Pt_3Si) commence. Cela nous permet d'estimer la solubilité limite du platine dans la phase Ni_2Si à 800°C qui est de l'ordre de 8.7 % (figure 12).

L'ensemble de nos expériences réalisées sur la réaction à l'état solide entre un film mince de nickel allié en platine avec un substrat de silicium a été réalisé à basses températures autour de 300°C . En vue de déterminer la limite de solubilité à cette température, nous avons réalisé un calcul simple des équilibres des phases dans le ternaire Ni-Pt-Si.

Pour ce calcul simplifié, nous avons supposé :

- deux éléments métalliques similaires A et B (comme Pt et Ni) : nous supposons que les atomes B se substituent aux atomes A dans A_mC_n et donc se situent dans le même sous réseau. Ceci équivaut à définir un composé stœchiométrique en C $(\text{A}_{1-y}\text{B}_y)_m\text{C}_n$ et à utiliser le modèle de sous-réseau⁴⁹.
- que la ligne d'isoconcentration ($x=1/3$) peut être décrite comme un diagramme pseudo-binaire⁵⁰ entre B_mC_n et A_mC_n , où les phases A_mC_n et B_mC_n jouent les

mêmes rôles que les éléments purs A et B (cette hypothèse a été vérifiée par calcul plus complet du diagramme ternaire cf paragraphe II.3).

- que deux structures existent : α , la phase $(A_{1-y}B_y)_mC_n$ avec une structure de la phase de base A_mC_n et β , la phase $(A_{1-z}B_z)_mC_n$ avec une structure de la phase de base B_mC_n .

Nous supposons que les solutions solides pseudo-binaires peuvent être décrites comme des solutions idéales et que l'énergie de Gibbs molaire est donnée par l'équation suivante :

$$G^\alpha = (1-y)^0G^\alpha_{A_mC_n} + y^0G^\alpha_{B_mC_n} + \frac{m}{m+n}RT(y \ln y + (1-y) \ln(1-y)) \quad \text{Équation 6}$$

Où $^0G^\alpha_{A_mC_n}$ et $^0G^\alpha_{B_mC_n}$ correspondent aux énergies de Gibbs de formation de A_mC_n pur et B_mC_n pur respectivement, R, la constante des gaz et T, la température absolue. Le facteur $m/(m+n)$ représente le terme entropique de mélange entre A et B sur le sous réseau ;

y correspond à la concentration de B_mC_n (α) dans A_mC_n (α) : $y = \frac{n^\alpha_{B_mC_n}}{n^\alpha_{B_mC_n} + n^\alpha_{A_mC_n}}$

Le calcul qui est détaillé dans l'annexe donne pour la solubilité.

$$y = \frac{e^{\alpha\beta}_{A_mC_n} - 1}{e^{\alpha\beta}_{A_mC_n} / e^{\alpha\beta}_{B_mC_n} - 1} \quad \text{Équation 7}$$

$$\text{avec } e^{\alpha\beta}_{B_mC_n} = \exp\left(\frac{m+n}{m} \frac{{}^0G^\alpha_{B_mC_n} - {}^0G^\beta_{B_mC_n}}{RT}\right) \text{ et } e^{\alpha\beta}_{A_mC_n} = \exp\left(\frac{m+n}{m} \frac{{}^0G^\alpha_{A_mC_n} - {}^0G^\beta_{A_mC_n}}{RT}\right)$$

L'équation 7 permet de calculer l'équilibre pseudo binaire et de déterminer y, la concentration de B_mC_n dans A_mC_n en fonction de la température.

En remplaçant B_mC_n et A_mC_n par Pt_2Si et Ni_2Si et en supposant de plus que la différence de stabilité entre la phase stable et la phase métastable est similaire pour les deux

composés $\frac{{}^0G^\alpha_{A_mC_n} - {}^0G^\beta_{A_mC_n}}{{}^0G^\alpha_{A_mC_n}} = \frac{{}^0G^\alpha_{B_mC_n} - {}^0G^\beta_{B_mC_n}}{{}^0G^\beta_{B_mC_n}}$, nous pouvons estimer la solubilité limite du

platine dans la phase Ni_2Si qui est de l'ordre de 1% à 300°C si elle est de 8% à 800°C comme nous l'avons mesurée.

La figure 13 des énergies en fonction de la concentration à deux températures (300°C et 800°C) permet d'illustrer l'effet de la température sur les solubilités limites.

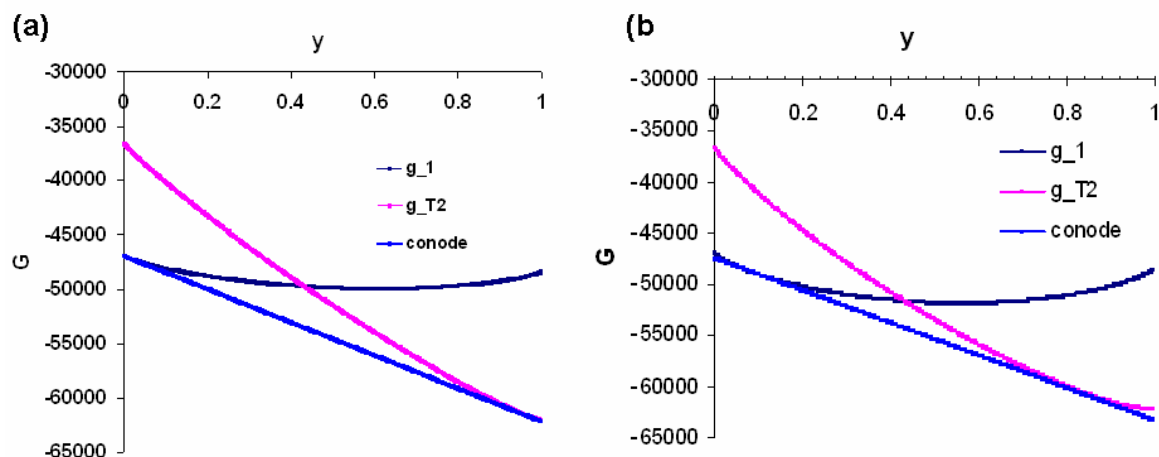


Figure 13 : Solubilité de Pt_2Si dans Ni_2Si pour les températures de (a) 300°C et (b) 800°C .

Il y a donc une grande différence entre les solubilités du platine dans le nickel et dans la phase Ni_2Si .

2. Diffusion

Quand les interfaces se déplacent, les atomes (dopants, éléments d'alliage) se redistribuent, cette redistribution dépend à la fois des limites de solubilités mais aussi des flux des atomes à proximité des interfaces, ces derniers étant proportionnels aux coefficients de diffusion.

Nous nous sommes aussi intéressés à l'effet d'une différence de coefficient de diffusion du platine dans les deux phases sur la redistribution. Le coefficient du platine dans la phase Ni_2Si n'est pas connu dans la littérature, mais dans le nickel, il est du même ordre de grandeur que celui de l'autodiffusion du nickel (Tableau 3).

Elément dans la matrice	Gamme de T (K)	$D_0 (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	Q (ev)
Ni dans Ni^{51}	1173-1473	$2.22 \cdot 10^{-4}$	2.95
Pt dans Ni^{52}	1354-1481	$2.5 \cdot 10^{-4}$	2.88

Tableau 3 : Coefficients de diffusion de Ni dans Ni et du Pt dans Ni.

Pour estimer le coefficient de diffusion du platine dans la phase Ni_2Si , nous avons préparé un échantillon massif de Ni_2Si avec le four à lévitation. Ensuite, nous avons déposé une couche de platine de 10 nm d'épaisseur à la surface de l'échantillon par pulvérisation cathodique. L'échantillon a été recuit à 300°C pendant 1 heure, le choix de cette température est lié à la gamme de températures que nous avons appliquées aux films minces.

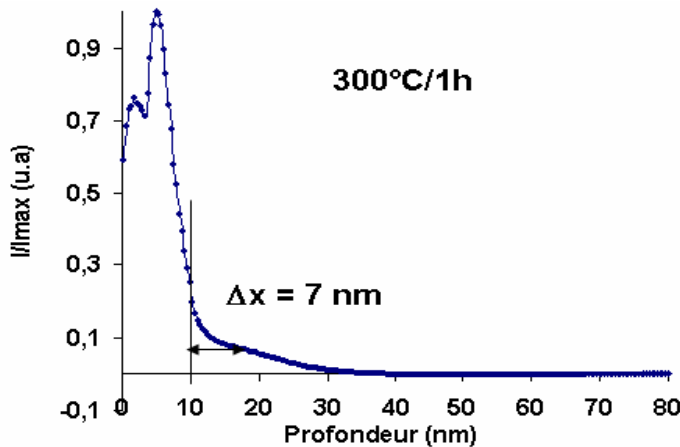


Figure 14 : Profil SIMS du platine dans la phase Ni_2Si après dépôt de 10 nm de platine et recuit sous vide à 300°C pendant 1h.

Si on suppose que l'interface $\text{Pt}/\text{Ni}_2\text{Si}$ se situe à 10 nm de la surface, nous observons que la longueur de diffusion du platine dans la phase Ni_2Si est de l'ordre de 7 nm (figure 14). En réalité, cette distance est sans doute plus petite car le SIMS élargit le profil. Nous avons fait une estimation du coefficient de diffusion en considérant une source infinie de platine en surface et en utilisant l'équation $\Delta x = \sqrt{Dt}$, avec D le coefficient de diffusion du Pt dans Ni_2Si et t le temps de recuit. A cette température, le coefficient de diffusion du platine dans la phase Ni_2Si est de l'ordre de $1.4 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{sec}$. Ce coefficient est très faible par rapport à la diffusion du nickel dans la phase Ni_2Si ($8 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{sec}$). Cependant, la taille des grains de Ni_2Si dans l'échantillon massif est bien supérieure à celle en film mince. Il est possible que ce coefficient corresponde uniquement à la diffusion dans les grains de Ni_2Si . On peut supposer que la diffusion du platine aux joints de grain dans Ni_2Si est équivalente à celle du Ni. Enfin, la diffusion du platine dans Ni_2Si est rapide par rapport à celle dans le Ni.

Par ailleurs, lors des recuits à des températures inférieures à 500°C , nous avons observé qu'une grande concentration de platine reste au milieu de la couche NiSi . Le fait que la distribution du platine ne soit pas homogène dans la phase NiSi à basses températures ($300\text{-}400^\circ\text{C}$) signifie que le coefficient de diffusion du platine dans la phase NiSi est faible. Il faut augmenter la température du recuit vers 650°C pour que la distribution du platine devienne homogène dans la couche NiSi . Finstad⁵³ a aussi suggéré que la diffusion du platine dans les deux siliciures de nickel NiSi et Ni_2Si était faible.

3. Redistribution du platine

D'après nos résultats sur la réaction d'un film de nickel allié à 5% de platine avec un substrat de silicium, nous avons pu établir les principales étapes de la redistribution du platine qui sont résumées sur la figure 15. Ces étapes sont les suivantes :

- Au cours de la germination et de la croissance latérale de Ni_2Si , la redistribution du platine est assez complexe.
- Lors de la croissance de NiSi , le Pt est rejeté dans le film de nickel allié (figure 16).
- Le platine s'accumule à l'interface $\text{Ni}_2\text{Si}/\text{NiSi}$ au cours de la croissance simultanée de Ni_2Si et NiSi (figure 16).
- Quand la phase Ni_2Si commence à se transformer, le platine se trouve en surface de la phase Ni_2Si , à l'interface $\text{Ni}_2\text{Si}/\text{NiSi}$ et au milieu de la couche NiSi qui croît.
- Quand tout le film est transformé en NiSi , le platine est localisé au milieu de la couche NiSi et en surface.

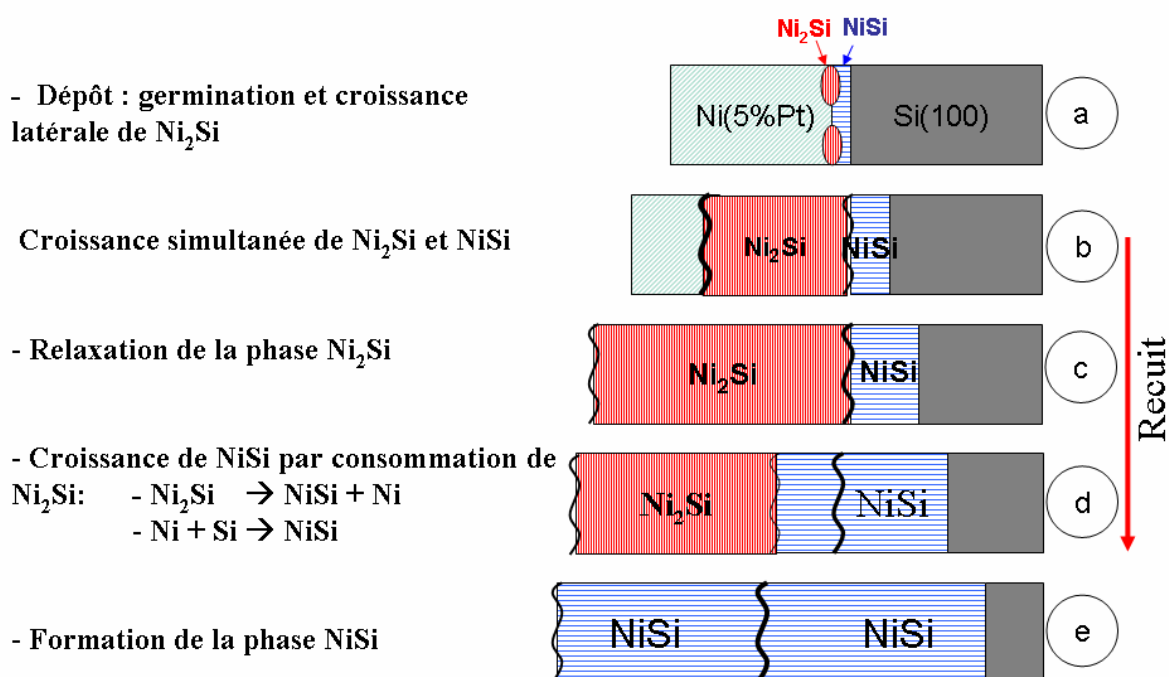


Figure 15 : Schéma de la croissance des siliciures de nickel en présence de 5%Pt avec la localisation de l'accumulation du platine au cours des principales étapes.

La redistribution de platine au cours de la croissance des siliciures de nickel peut être comprise comme la conséquence de situations cinétiques tenant compte de différentes forces motrices telles que la solubilité limite dans les siliciures, les énergies de surface, les interactions chimiques avec le silicium et la diffusion dans les différentes phases. Nous allons maintenant essayer de décrire les différentes possibilités pour expliquer cette redistribution.

➤ **Etape b : rejet du platine et effet chasse-neige « snowplow »**

Les mesures de DRX, RBS, SIMS et sonde atomique tomographique montrent qu'au fur et à mesure de la croissance simultanée de Ni_2Si et NiSi , le platine s'accumule dans le reste du nickel et ne s'incorpore pas dans la phase Ni_2Si .

Lorsqu'une interface se déplace au cours de la croissance d'une nouvelle phase, le rejet d'une impureté dans la phase qui est consommée (la phase mère) est souvent appelé effet chasse neige (Snowplow)^{54,55} en microélectronique mais correspond en fait à ce qu'on appelle partition en métallurgie^{iv}. Ce rejet va dépendre à la fois de la quantité d'impuretés qui peut être incorporée dans les deux phases et qui est fixée par la thermodynamique, ainsi que de la vitesse à laquelle cette quantité peut être incorporée dans les phases, vitesse qui dépend de la diffusion de l'impureté dans les deux phases.

Nous avons montré que la limite de solubilité du Pt dans Ni_2Si est faible par rapport à celle dans le Ni. Nos mesures préliminaires du coefficient de diffusion du Pt dans Ni_2Si semblent aussi indiquer que la diffusion de Pt dans Ni_2Si est relativement faible et contribue aussi à l'effet « chasse neige ».

Nous avons observé que la concentration en platine se sature à une valeur proche de 30%. Pour un snowplow parfait, on devrait atteindre 100% de platine dans une couche d'environ 3 nm. Cette saturation peut être due à (i) la formation d'une phase ordonnée Ni_3Pt (ou NiPt) présente dans le diagramme de phase Ni-Pt, (ii) le fait que le platine diffuse partiellement dans Ni_2Si (en dessous de la solubilité limite), ce qu'on observe par SAT (figure 17). En effet les résultats de RBS et SAT montrent que le rejet n'est pas total ; c'est à dire que la phase Ni_2Si n'est pas une barrière totale pour le transport de platine et qu'une petite quantité de platine (<1%) diffuse dans la phase Ni_2Si . Cette diffusion a certainement lieu dans les joints de grains puisqu'il a été observé que le platine se trouve dans les joints des grains de Ni_2Si ⁵³.

Nous avons simulé le rejet du platine dans le film de nickel non consommé en prenant en compte la différence de solubilité et les coefficients de diffusion du platine dans Ni_2Si et nickel. Nous avons supposé que les coefficients de diffusion du platine et du nickel dans Ni_2Si sont égaux.

^{iv} En solidification, ce phénomène est souvent appelé ségrégation mais il ne faut pas le confondre avec la ségrégation interfaciale qui sera définie plus tard.

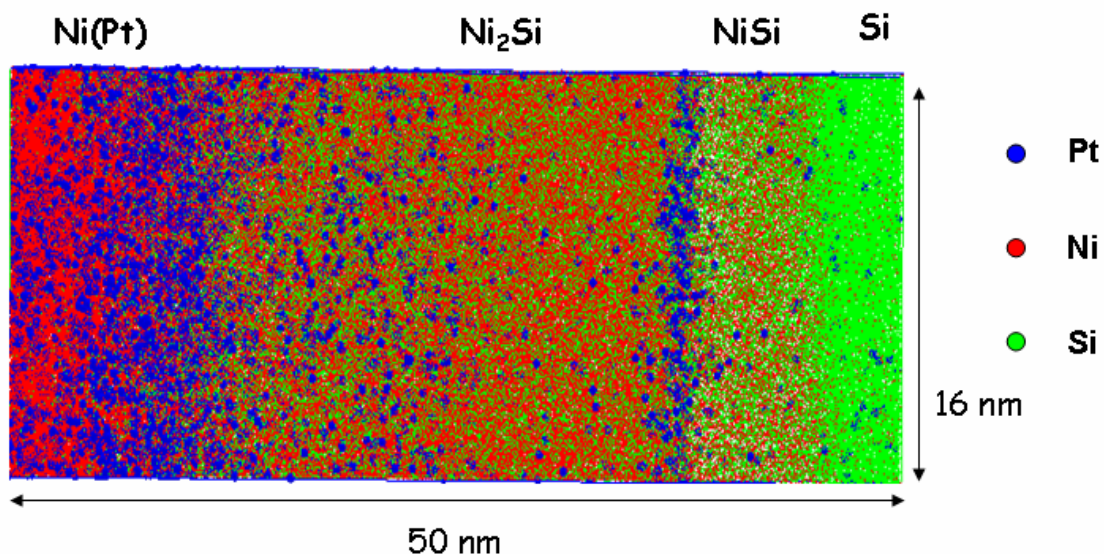


Figure 16 : Volume reconstruit (15x15x52 nm³) des atomes de Ni, de Si et de Pt obtenu par sonde atomique tomographique à grand angle assistée par un laser femtoseconde. Ce volume est extrait d'un échantillon de Ni(5%Pt)/Si recuit à 290°C pendant 1h.

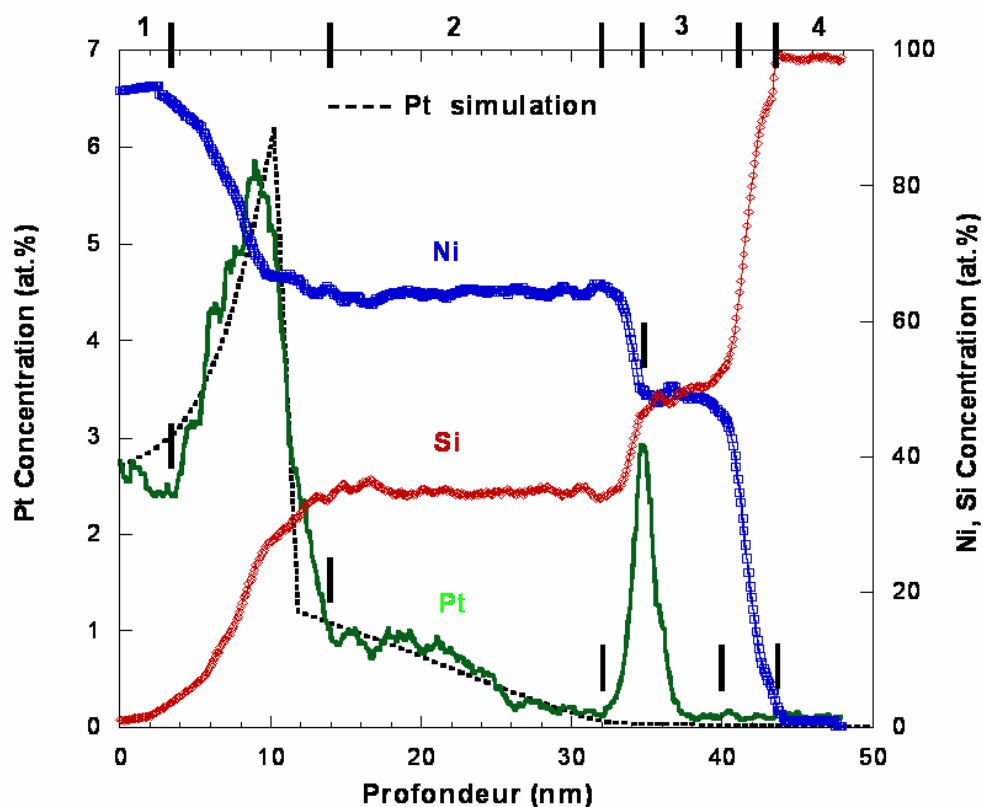


Figure 17 : les profils de concentration de Ni, Si et Pt en profondeur montrent la présence de deux siliciures Ni₂Si et NiSi (de gauche vers droite) formées par la diffusion réactive entre Ni(3%Pt) (gauche) et le substrat de Si (droite) lors d'un recuit à 290°C pendant 1h. Ces profils sont obtenus à partir d'une boîte perpendiculaire aux interfaces par SAT. Une simulation du rejet du platine dans le nickel non consommé est superposée sur les profils.

Les figures 16 et 17 illustrent bien l'effet Snowplow du platine, la simulation de ce rejet est en accord avec les gradients de la concentration du platine dans Ni_2Si et Ni(Pt) . Les gradients de concentration du platine dans les deux phases confirment la diffusion du platine. En effet, le coefficient de diffusion du platine dans le nickel est faible à cette température, de ce fait, l'accumulation du platine dans le nickel est très proche de l'interface.

➤ **Etape c : accumulation du Pt à l'interface $\text{Ni}_2\text{Si/NiSi}$**

Lors de la croissance simultanée de Ni_2Si et NiSi , le platine qui diffuse à travers Ni_2Si est accumulé à l'interface $\text{Ni}_2\text{Si/NiSi}$, sans être incorporé dans la phase NiSi . Quand le film de nickel allié est complètement consommé (3) et la croissance de la phase Ni_2Si finie, on observe une cinétique de relaxation très longue. Au cours de ce temps, le platine continue à diffuser dans la couche Ni_2Si et s'accumule à l'interface $\text{Ni}_2\text{Si/NiSi}$. On retrouve une accumulation en surface et à l'interface $\text{Ni}_2\text{Si/NiSi}$ (3). Cela peut sembler étrange car le platine est soluble dans la phase NiSi .

L'accumulation du Pt à l'interface $\text{Ni}_2\text{Si/NiSi}$ (2) peut être du 1) soit à un effet snowplow, 2) soit à une ségrégation interfaciale 3) soit à une formation d'un siliciure de Pt.

En effet, lors de la réaction d'une bicouche Ni/Pt/(100)Si avec un substrat de silicium⁵³ à 300°C, Ni_2Si est la première phase qui se forme sans mélange entre Pt et Ni non consommés. Quand tout le Ni(Pt) est consommé, Pt diffuse à travers la couche formée de Ni_2Si et s'accumule à l'interface $\text{Ni}_2\text{Si/Si}$ pour former le siliciure Pt_2Si . Symétriquement, pour les bicouches Pt/Ni/(100)Si , Pt_2Si croît en premier, suivi de Ni_2Si par diffusion du Ni à travers Pt_2Si . La figure 17 montre clairement l'accumulation de Pt à l'interface $\text{Ni}_2\text{Si/NiSi}$. Par contre, il semble, dans la limite de résolution de la SAT, qu'aucun siliciure de Pt ne se soit formé et que cette accumulation soit localisée à l'interface.

Cette image semble donc suggérer que l'accumulation du Pt à l'interface $\text{Ni}_2\text{Si/NiSi}$ est due à la ségrégation interfaciale. On définit la ségrégation de surface ou d'interface dans un alliage comme l'enrichissement de la surface de cet alliage en un élément le composant, ce qui conduit, pour l'élément qui ségrège, à une concentration en surface ou d'interface supérieure à celle en volume. Cet enrichissement a pour moteur la minimisation de l'énergie totale du système qui passe par la minimisation de l'énergie d'interface. Trois forces motrices pilotent la ségrégation à la surface: 1) la différence d'énergie de surface et d'interface, 2) la différence de taille des éléments composant l'alliage et 3) la tendance thermodynamique à l'ordre (énergie de mélange)⁵⁶ mais seulement les deux derniers doivent jouer un rôle prépondérant pour la ségrégation à une interface entre deux solides.

D'autre part, l'effet snowplow pourrait être une autre explication de l'accumulation du platine à l'interface $\text{Ni}_2\text{Si}/\text{NiSi}$ au cours de la croissance simultanée de NiSi et Ni_2Si . En effet, les coupes isothermes simplifiées^v du diagramme ternaire Ni-Pt-Si montrent qu'à l'équilibre entre Ni_2Si et NiSi , la concentration du Pt dans NiSi est beaucoup plus grande que celle dans Ni_2Si . Il semble donc que le platine diffuse en même temps que le nickel à travers la couche de Ni_2Si , puis les atomes du platine sont stoppés à l'interface $\text{Ni}_2\text{Si}/\text{NiSi}$ parce que la diffusion du Pt dans la phase NiSi est faible.

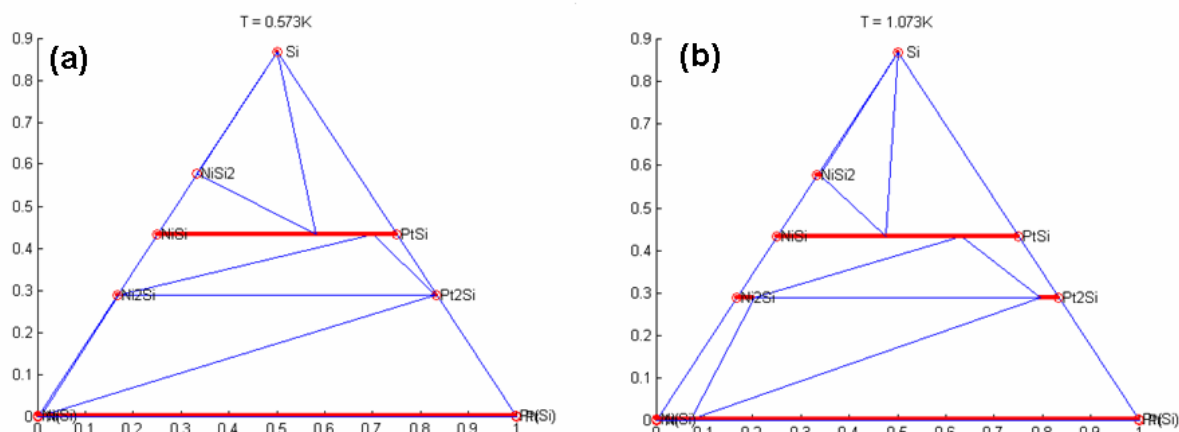


Figure 18 : Coupes isothermes simplifiées pour les températures de (a) 300°C et (b) 800°C. Les traits en rouge représentent les domaines monophasés et les traits en bleu les limites des domaines triphasés⁵⁷.

➤ Etape d : ségrégation du Pt à la surface

Enfin, après la formation complète de Ni_2Si , nous trouvons une accumulation de platine en surface.

Le platine (palladium) est un élément plus gros que les autres éléments de la matrice, sans doute une partie du platine ségrège en surface lors de la réaction d'un film allié en platine avec un substrat de silicium. En effet, Abel et al⁵⁸ ont observé une ségrégation de 80% du palladium en surface lors d'un recuit d'alliage $\text{Ni}_{0.92}\text{Pd}_{0.08}$. Les énergies de surface (dans les liquides) des éléments Ni et Pt sont comparables, alors que le palladium a une énergie de surface inférieure. Dans nos systèmes Ni-Pt-Si et Ni-Pd-Si, le silicium a une énergie de surface la plus faible, c'est donc cet élément qui va ségréger en surface par rapport aux énergies de surface. Mais l'effet de taille influence aussi, il y aurait ainsi une compétition entre les deux éléments Si et Pd(Pt). Nous avons réalisé des expériences de spectroscopie Auger *in situ*, au cours de la réaction d'un film allié en platine (palladium) avec un substrat de silicium. Au cours de ces expériences, nous avons observé la ségrégation en continue du silicium en surface. Cela pourrait s'expliquer en termes d'énergie de surface.

^v Ces coupes ont été obtenues en ne tenant compte que des phases observées en films minces et en utilisant les mêmes hypothèses que celle utilisées dans le calcul de la solubilité du Pt dans Ni_2Si (annexe 03).

L'enrichissement en Pt ou Pd en surface des siliciures de Ni peut être expliqué par une ségrégation de surface liée à la différence de taille des éléments. Le tableau suivant résume les énergies de surface des différents éléments.

élément	Ni	Si	Pt	Pd	As
Energie de surface (mJ/m ²)	2450	1250	2475	2040	850

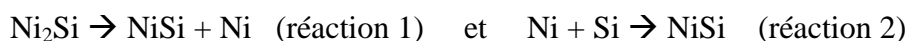
Tableau 6 : Résumé des énergies de surface des différents éléments.

En conclusion, la ségrégation interfaciale contribue aussi à la redistribution des éléments d'alliages lors de la formation des siliciures de nickel.

➤ Etape e : Pt au milieu de NiSi

Dans la deuxième phase de croissance de NiSi, i.e. quand le film de nickel allié est complètement consommé et que la croissance et la relaxation de Ni₂Si sont finies, le platine reste au milieu de la couche de NiSi (5).

La croissance de la phase NiSi se fait aux deux interfaces par les réactions suivantes :



La phase Ni₂Si se décompose donc en NiSi et Ni (réaction 1), le nickel libéré diffuse dans la phase NiSi et réagit avec le silicium pour former NiSi à l'autre interface (réaction 2). Le platine qui se trouvait initialement à l'interface Ni₂Si/NiSi avant le début de la transformation de la phase Ni₂Si, reste donc à sa position initiale au cours de la croissance de NiSi. Ainsi le platine ne se déplace pas avec l'interface Ni₂Si/NiSi dans ce cas. En fait le platine joue un peu le rôle d'un marqueur et confirme bien que le nickel est l'espèce diffusant majoritairement dans NiSi. Cette accumulation au milieu de la couche NiSi doit aussi être liée à un faible coefficient de diffusion du platine dans NiSi car le platine ne diffuse pas sous l'effet du gradient de concentration. En fait, il faut attendre 650-700°C pour la concentration de platine devienne homogène dans NiSi⁵⁹.

4. Redistribution de l'arsenic

D'après les profils SIMS d'As obtenus après la formation de NiSi par réaction de Ni avec Si(100) dopé As, la distribution de l'arsenic dans NiSi n'est pas homogène et présente deux pics de concentration. Par exemple, le profil de l'arsenic après la formation de NiSi à 400°C (figure 19) illustre la présence de ces deux pics: un premier pic près de la surface et un deuxième pic à l'interface NiSi/Si.

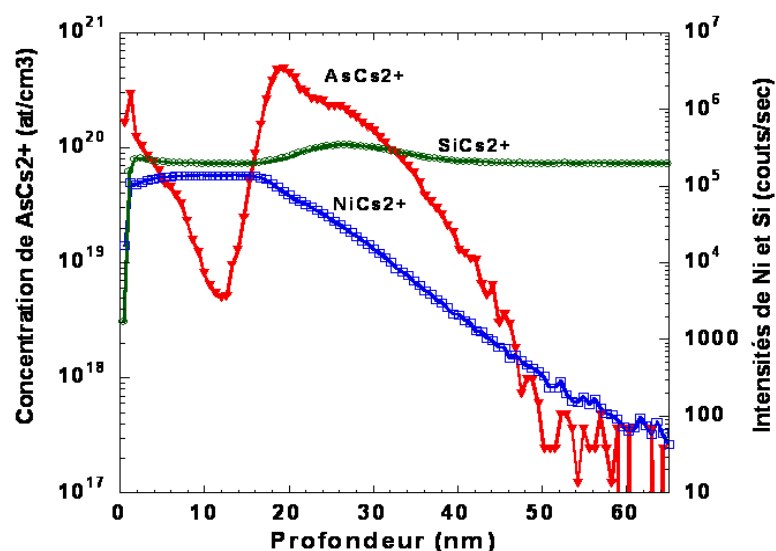


Figure 19 : Profils SIMS, en profondeur, de la concentration de l'arsenic AsCs_2^+ , les intensités de nickel, le silicium et le césium après dépôt de 8nm de nickel et siliciuration à 400°C par RTP. Le substrat de silicium est implanté avec une énergie de 7keV et une dose de 1^{15} at/cm^2 .

Le pic près de la surface a été attribué à l'effet Kirkendall⁶⁰. En effet, au cours de la formation des siliciures de nickel, la différence de coefficient de diffusion entre deux éléments peut générer un flux de lacunes. Ces lacunes peuvent s'agglomérer pour former des cavités où l'arsenic peut se ségréger. Il est possible aussi que cette accumulation soit due à un phénomène de snowplow aux interfaces au cours de la formation des phases riches en nickel.

Le deuxième pic est localisé à l'interface NiSi/Si, cette accumulation à l'interface peut être expliquée par plusieurs phénomènes : 1) la ségrégation à l'interface⁶¹, 2) la précipitation d'un composé riche en arsenic, 3) un effet de l'instrumentation SIMS en relation avec le changement de matrice et la rugosité d'interface (un artefact du SIMS à l'interface) car cette dernière est considérée comme une autre matrice et 4) par le rejet de l'arsenic au début de la formation de NiSi qui est lié à la différence de solubilité ou coefficients de diffusion de l'arsenic dans les siliciures de nickel, phénomène appelé « snowplow »⁵⁴.

Il y a une zone (10-12 nm) où la concentration de l'arsenic est faible. Cela est peut être expliqué par la formation des phases riches en Ni. Si la solubilité de l'arsenic dans ces phases est plus faible que dans NiSi, l'arsenic va être rejeté dans la phase où sa solubilité est élevée. L'effet snowplow peut être responsable de cette redistribution.

Pour essayer de comprendre cette redistribution, nous devrions pouvoir transposer les mécanismes de redistribution du platine lors de la formation des siliciures de nickel à ceux concernant l'arsenic. Cependant, une différence notable est que le platine se trouve dans

l'élément qui diffuse majoritairement (nickel), alors que l'arsenic est implanté dans le silicium. Nous avons vu que la diffusion et les limites de solubilités sont les principaux facteurs influençant la redistribution du platine. Nous avons donc essayé de déterminer la solubilité et la diffusion de l'arsenic dans Ni_2Si et NiSi (cf. chapitre III).

Dans ce but, nous avons préparé deux plaquettes qui contiennent une seule phase (soit Ni_2Si , soit NiSi) d'épaisseur (200 à 300 nm). Une description de ces échantillons et les résultats de diffusion sont présentées dans le chapitre III.

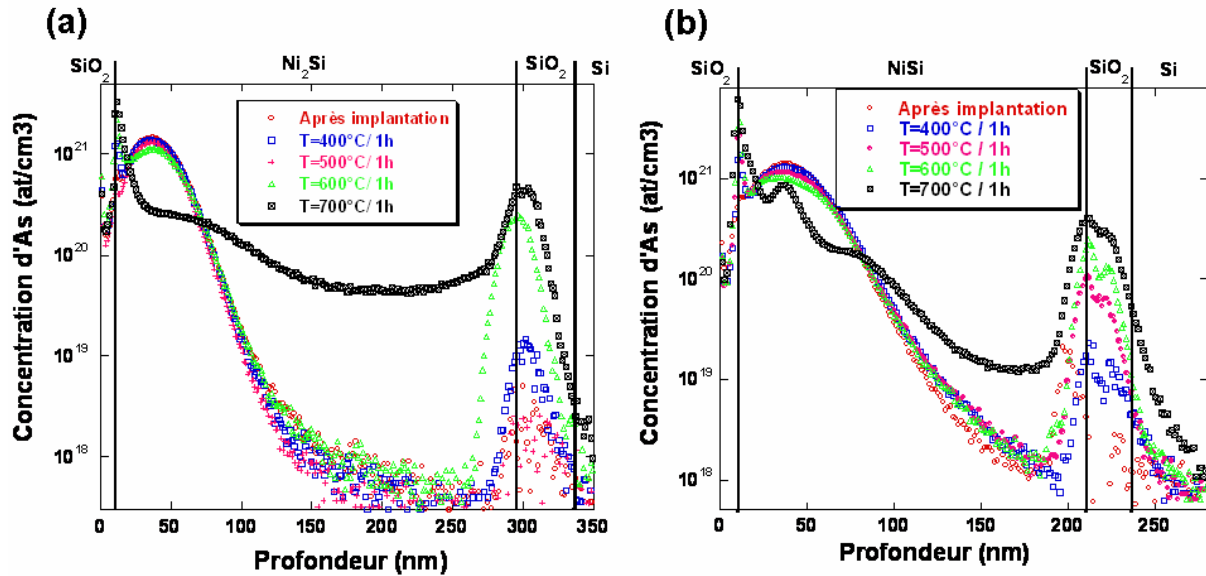


Figure 20 : Profils SIMS de la concentration d'arsenic après implantation et après recuit à 400, 500, 600 et 700°C pendant 1 heure. (a) la phase Ni_2Si dans la structure suivante $\text{SiO}_2/\text{Ni}_2\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ et (b) la phase NiSi dans la structure suivante $\text{SiO}_2/\text{NiSi}/\text{SiO}_2/\text{Si}$. Les conditions d'implantation de l'arsenic sont : (a)

$E=120\text{keV}$, (b) $E=100\text{KeV}$ et une dose de $5 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$.

Après implantation de l'arsenic, nous avons réalisé des recuits sous vide à 400, 500, 600 et 700°C pendant une heure. La figure 20 montre les profils SIMS de l'arsenic après implantation et recuit pendant 1 heure à différentes températures dans Ni_2Si (a) et dans NiSi (b). Nous observons que la diffusion de l'arsenic dans les deux siliciures ne se produit qu'à 700°C. Le profil à 700°C est une combinaison de diffusion aux joints de grains et en volume. Le coefficient de diffusion en volume de l'arsenic dans les deux siliciures est donc très faible à des températures inférieures à 600°C. Il est plus difficile de se prononcer sur le coefficient de diffusion aux joints de grains mais il doit aussi être faible aux températures de formation des siliciures. Il faut se rappeler que les expériences de siliciuration sont effectuées à des températures bien inférieures à 650°C. La diffusion de l'arsenic doit donc être négligeable lors de la formation des siliciures de nickel. En ce qui concerne les solubilités, la présence d'un

décrochement sur les profils des échantillons de NiSi semble indiquer que la solubilité de l'arsenic dans NiSi est plus limitée que celle dans Ni₂Si.

A l'aide de ces données, le mécanisme qui semble le plus réaliste pour expliquer le profil d'arsenic dans NiSi pourrait être appelé le double chasse neige. Ces principales étapes sont schématisées sur la figure 21 et peuvent être décrites de la manière suivante :

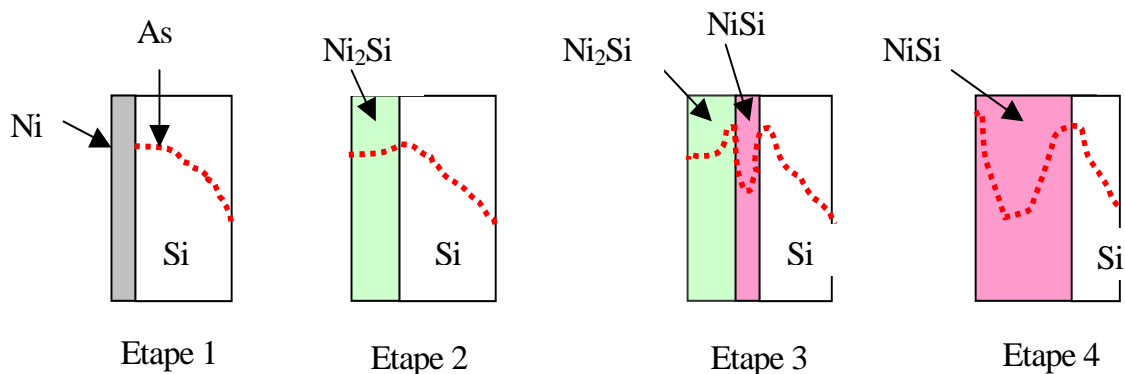


Figure 21 : Mécanisme de croissance et de redistribution d'arsenic dans le siliciure, les profils qui sont sur le schéma indiquent la concentration d'arsenic.

Etape 2 : Lors de la formation de Ni₂Si, c'est le nickel qui diffuse. Nous pensons que l'arsenic contenu dans le silicium doit être totalement intégré dans Ni₂Si lors de la consommation du silicium. En effet, la solubilité d'arsenic dans Ni₂Si doit être plus élevée que la concentration d'arsenic dans le silicium (environ 0.1%) car les profils SIMS réalisés à différentes températures (figure 20(a)) montrent que nous n'avons pas atteint la limite de solubilité de l'As dans Ni₂Si.

Etape 3 et 4 : Si la formation de NiSi s'accompagne d'un rejet de l'arsenic (étape 3), on va avoir accumulation d'arsenic à l'interface Ni₂Si/NiSi dans Ni₂Si et à l'interface NiSi/Si dans le silicium. Ce rejet d'arsenic à partir de NiSi est certainement lié à une faible solubilité de l'arsenic dans NiSi, car nous avons atteint la limite de solubilité de l'arsenic dans NiSi (figure 20(b)). Comme l'arsenic ne peut pas diffuser dans Ni₂Si et dans le silicium^{vi} l'As va donc s'accumuler aux interfaces.

Comme nous l'avons vu précédemment, le phénomène d'accumulation d'un élément à une interface en mouvement par rejet de la phase qui croît est appelé l'effet chasse neige. Dans notre cas, il y aurait accumulation aux deux interfaces et donc un double effet de chasse neige. Le résultat final de ce phénomène est conforme aux résultats expérimentaux (étape 4), c'est à dire une concentration faible en milieu de NiSi et élevée aux bords.

^{vi} A 400°C, la diffusion de l'As dans le silicium monocristallin est quasiment nulle,

Il faut tout de même signaler que la redistribution de l'arsenic peut être aussi bien décrite avec d'autres phénomènes. Par exemple, le Tableau 6 montre que l'arsenic a l'énergie de surface la plus faible, la ségrégation de l'arsenic en surface doit donc être très favorable et pourrait contribuer au pic de la concentration de l'arsenic près de la surface. De même, une partie de la concentration de l'arsenic à l'interface NiSi/Si pourrait être due à une ségrégation interfaciale.

Pour avoir une meilleure compréhension de la redistribution, il faudrait associer une étude thermodynamique du système ternaire As-Si-Ni aux phénomènes de diffusion, réaction aux interfaces, ségrégation, précipitation etc...

Conclusion

La ségrégation interfaciale, les limites de solubilités et la diffusion sont les principaux facteurs qui limitent la redistribution des éléments d'alliages et de l'arsenic au cours de la formation des siliciures de nickel.

Nous avons estimé la solubilité limite du platine dans la phase Ni₂Si est de l'ordre de 1% à basses températures (~300°C), ce qui engendre un effet chasse neige (snowplow) du platine dans le nickel non consommé. Un faible coefficient de diffusion de platine dans NiSi doit être le facteur responsable de l'accumulation du platine à l'interface Ni₂Si/NiSi et de la distribution non homogène du platine dans NiSi à basse températures.

L'accumulation de l'arsenic à l'interface NiSi/Si pourrait être expliqué par la différence de solubilités de l'arsenic dans les deux siliciures de Ni, mais il est possible qu'une partie soit liée à une ségrégation d'interface. Nous avons suggéré un mécanisme de double effet chasse neige pour décrire les étapes de redistribution de l'arsenic.

Références :

- ¹ F. Hodaj, P.J. Desre, Acta Mater. **44** (11), (1996), 4485.
- ² F. Hodaj, A.M. Gusak, P.J. Desre, Phil. Mag. A., **77** (6) (1998) 1471
- ³ L.A. Clegenger et C.A Thompson, J. Appl. Phys, **67** (1990)1325.
- ⁴ F. Vurpillot, B. Gault, A. Vella, A. Menand and B. Deconihout, Appl. Phys. Lett. **88**, (2006) 094105.
- ⁵ F.M d'Heurle, J. Mater. Res. **3**, (1988)167.
- ⁶ A.M. Gusak, Ukr. Phys. J. **35**, 725 (1990).
- ⁷ P.J. Desré and R. Yavari, Phys. Rev. Lett. **64**, 1533 (1990).
- ⁸ C. Michaelsen, K. Barmak, and T.P. Weihs, J. Phys. D. **30**, (1997)3167.
- ⁹ C. Bergmann, E. Emeric, G. Clugnet, and P. Gas, Defect Diffus. Forum **194-199**, (2001) 1533.
- ¹⁰ C. Michaelsen, K. Barmak, et T. P. Weihs, J. Phys. D **30** (1997) 3167.
- ¹¹ K. R. Coffey, L. A. Clevenger, K. Barmak, D. A. Rudman, and C. V. Thomson, Appl. Phys. Lett. **55** (1989) 852.
- ¹² V. Vovk, G. Schmitz, and R. Kirchheim, Phys. Rev. B, **69**, (2004) 104102.
- ¹³ L. Klinger, Y. Brechet, and G. Purdy, Acta Mater. **46** (1998) 2617.
- ¹⁴ G. Lusenko and A. Gusak, Microelec. Engin. **70** (2003) 529.
- ¹⁵ W. A. Johnson et R.F. Mehl, Trans. AIME. **135**, (1939) 416.
- ¹⁶ M. Avrami, J. Chem. Phys. **7**, (1939) 1103; **8**, (1940) 212; **9**, (1941) 177.
- ¹⁷ F. Nemouchi, D. Mangelinck, C. Bergman, P. Gas et U. Smith, Appl. Phys. Lett. **86** (2005) 041903.
- ¹⁸ R.W. Bower, D. Sigurd, R.E. Scott., Solid State Electron. **16** (1973) 1461.
- ¹⁹ H. Takai, P.A. Psaras, K. N. Tu., J. Appl. Phys. **58** (1985) 4165.
- ²⁰ P. Gas et F.M. d'Heurle, Appl. Surf. Scien. **73**, (1993)153
- ²¹ F.M. d'Heurle, P. Gas, J. Philibert, O. Thomas, Metals Materials and Processes, **11** (1999) 217.
- ²² U. Gösele and K. N. Tu, J. Appl. Phys. **51** (1982) 3252.
- ²³ P. Gas et F.M. d'Heurle, Appl. Surf. Scien. **73**, (1993)153
- ²⁴ J. Philibert « Diffusion et transport de matière dans les solides » (1990) page 379.
- ²⁵ E. Ma, C.V. Thompson, et L.A. Clevenger, J. Appl. Phys., **69** (1991) 2211.
- ²⁶ A.S. Edelstein, R.K. Everett, G.Y. Richardson, S.B. Qadri, E.I. Altman, J.C. Foley, J.H. Perepezko, J. Appl. Phys. **76** (12) (1994) 7850.
- ²⁷ M.H., Da Silva Bassani, J.H. Perepezko, A.S. Edelstein, et R.K. Everett, Scripta Mater., **37** (1997) 227.
- ²⁸ K. Barmak, C. Michaelsen, et G. Lucadamo, J. Mater. Res., **12**, (1997)133.
- ²⁹ C. Lavoie, C. Cabral Jr., F. M. d'Heurle and J. M. E. Harper, Defect and Diffusion Forum **194**, 1477 (2001).
- ³⁰ D. Mangelinck, J. Y. Dai, J. Pan, and S. K. Lahiri, Appl. Phys. Lett. **75**, (1999) 1736.
- ³¹ C. Lavoie, C. Detavernier, C. Cabral Jr., F.M. d'Heurle, A.J. Kellock, J. Jordan-Sweet, J.M.E. Harper, Micro. Eng. **83** (2006) 2042.
- ³² F.M. d'Heurle, P. Gas, J. Philibert, Def. and Diff. For., **143-147** (1997), 529.
- ³³ F. Corni, B. Grignaffini Gregorio, G. Ottaviani, G. Queirolo and J. P. Follegot, Appl. Surf. Scienc. **73**, (1993) 197.
- ³⁴ Lee PS, Pey KL, Mangelinck D, Ding J, Chan L, Solid State Commun., **128** (9-10), (2003) 325.
- ³⁵ T. J. Finstad, J. W. Mayer, and M.-A. Nicolet, Thin Solid Films, **51** (1978) 391.
- ³⁶ E. Ma, W. J. Meng, W. L. Johnson, and M.-A. Nicolet, Appl. Phys. Lett. **53**, (1988) 2033.

- ³⁷ L. Zhang and D. G. Ivey, *J. Mater. Res.* **6**, (1991) 1518.
- ³⁸ F. Nava, S. Valeri, G. Majini, A. Cembali, G. Pignatelli, and G. Queirolo, *J. Appl. Phys.* **52**, (1981) 6641.
- ³⁹ G. Ottaviani et J. W. Mayer, in *Reliability and Degradation Semiconductor Devices and Circuit*, edited by M. J. Howes and D. V. Morgan
- ⁴⁰ C. D. Lien et M.-A. Nicolet, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **25**, (1984)131.
- ⁴¹ D. Mangelinck, P. Gas, A. Grob, B. Pichaud et O. Thomas, *J. Appl. Phys.* **79**, (1996) 4078.
- ⁴² C. Rivero, P. Gergaud, M. Gailhanou, O. Thomas, B. Froment, et H. Jaouen et V. Carron. *Appl. Phys. Lett.*, **87** (2005) 041904.
- ⁴³ F. d'Heurle, C. S. Petersson, J. E. E. Baglin, S. J. La Placa, et C. Y. Wong, *J. Appl. Phys.*, **55** (1984) 4208.
- ⁴⁴ J. W. Cahn et F. Larché, *Acta. Metall.* **32** (11), (1984) 1915.
- ⁴⁵ G. Abadias, A. Marty et B. Gilles, *Acta. Mater.* **46** (1998) 6403.
- ⁴⁶ M. J. Aziz, *Appl. Phys. Lett.* **70**, (1997) 2810.
- ⁴⁷ A. Portavoce, P. Gas, I. Berbezier, A. Ronda, J.S. Christensen, A. Yu. Kuznetsov et B. G. Svensson, *Phys. Rev. B* **69** (2004) 155410.
- ⁴⁸ H. M. Rietveld, *Appl. Crist.* **2** (1969) 65.
- ⁴⁹ M. Hillert and L. I. Staffanson, *Acta Chem. Scand.* **24**, (1970) 3618.
- ⁵⁰ M. Hillert, *Thermodynamics of Phase Equilibria and Transformations* (Course notes, Division of Physical Metallurgy, Royal Institute of Technology, Stockholm, 1993).
- ⁵¹ R. E. Hoffmann, F. W. Pikus, R. A. Ward, *Trans. Metall. Soc.* **206** (1956) 483.
- ⁵² B. Million, J. Kuara, *Kovove. Mater*, **11** (1973) 300.
- ⁵³ T.G.Finstad, *Thin Solid Films*, **51**(1978) 411.
- ⁵⁴ A. S. Grove, O. Leistiko, Jr., et C. T. Sah, *J. Appl. Phys.* **35** (1964) 2695.
- ⁵⁵ Ohdomari, K. N. Tu, K. Suguro, M. Akiyama, I. Kimura, et K. Yoneda, *Appl. Phys. Lett.*, **38**, (1981) 1015.
- ⁵⁶ G. Tréglia, B. Legrand, F. Ducastelle, A. saúl, C. Gallis, I. Meunier, C. Mottel, A. Senhaji, *Comp. Mater. Sci.* **15** (1999) 196.
- ⁵⁷ D. Mangelinck, *Communications privées*.
- ⁵⁸ M. Abel, Y. Robach, J.-C. Bertolini, L. Porte, *Surface Science* **454-456** (2000)1.
- ⁵⁹ D. Mangelinck et al, *MRS*, (1999).
- ⁶⁰ Y.-L. Jiang, A. Agarwal, G.-P. Ru, X.-P. Qu, J. Poate, B.-Z Li and W. holland, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, (2004) 410.
- ⁶¹ Y. Jiang, A. Agarwal, G. Ru, X. Qu, et B. Z. Li, *IEEE*. (2004)139.

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié la réaction à l'état solide entre un film métallique et un substrat de silicium monocristallin orienté (100). Le film métallique est constitué soit d'un métal pur (Ni, Pt, Pd), soit d'un alliage de deux métaux (Ni-Pt ou Ni-Pd) et le substrat de silicium est soit dopé soit non dopé. Le but principal de cette étude était de comprendre la redistribution des éléments d'alliage (Pt, Pd) ou des dopants (As) lors de la formation des siliciures de Ni. Pour cela, nous avons d'abord étudié les systèmes binaires, puis des systèmes ternaires.

Nous avons montré que la réaction débutait dès le dépôt en caractérisant l'état initial de nos échantillons après dépôt par DRX, REX, MET, RBS et sonde atomique tomographique assistée par un laser femtoseconde. Les résultats montrent qu'une couche homogène constituée d'un mélange de Ni et de Si est formée à l'interface Ni/Si(100) après dépôt à température ambiante. Pour les dépôts de Pt ou de Pd sur substrat de silicium, ce sont les phases cristallines Pt₂Si et Pd₃Si qui se forment respectivement à l'interface M/Si. Dans le cas du dépôt de nickel allié en platine, nous avons observé par sonde atomique tomographique la présence d'une couche homogène de NiSi (2 nm d'épaisseur) et d'un précipité de Ni₂Si avec une interface inclinée. Ceci correspond certainement à une étape de croissance latérale des germes de Ni₂Si lors du dépôt.

Nous avons ensuite déterminé la nature, la séquence et la cinétique des phases qui se forment par réaction entre le film métallique et Si(100), par des mesures de DRX *in situ* et des mesures originales de DSC. En effet les mesures de DSC ont été réalisées pour la première fois sur les réactions de films d'épaisseur nanométrique avec un substrat.

La phase Pd₂Si est la seule phase qui se forme par réaction entre un film de palladium et un substrat de silicium. Nous avons observé deux pics exothermiques associés à la formation de cette phase. Le premier correspond certainement à la croissance latérale de Pd₂Si et le second correspond à la croissance dans la direction normale à la surface. Un modèle qui prend en compte ces phénomènes : croissance latérale des germes contrôlée par la mobilité d'interface et croissance normale qui suit une loi de Deal et Grove (linéaire parabolique dans le cas un recuit isotherme) a permis de simuler simultanément les thermogrammes de DSC et les intensités des pics de DRX *in situ*. Nous avons pu ainsi en déduire les constantes cinétiques de croissance de Pd₂Si et notamment la mobilité d'interface.

La croissance des siliciures de platine dépend quant à elle fortement de l'épaisseur du film de platine. La réaction d'un film de platine d'une épaisseur inférieure à 60 nm avec un

Conclusion générale

substrat de silicium conduit à une formation séquentielle de Pt_2Si puis de PtSi . Les expériences de DSC montrent une cinétique contrôlée principalement par la réaction aux interfaces et les recuits isothermes suivis *in situ* par DRX donnent une variation quasi-linéaire. La simulation des thermogrammes de DSC et de DRX *in situ* nous a permis de déduire les constantes cinétiques de formation de la phase Pt_2Si .

Cependant, pour des épaisseurs de platine supérieures à 70 nm, la séquence de formation des siliciures de platine est très différente : la phase $\text{Pt}_{12}\text{Si}_5$ se forme en premier puis Pt_2Si et PtSi croissent simultanément en présence du film de platine. Ce résultat surprenant est sans doute lié au rôle des impuretés présentes dans le film de platine qui peuvent diffuser et s'accumuler à l'interface Pt/Si. En effet, la présence des impuretés à l'interface peut modifier fortement le chemin de réaction et conduire à la formation initiale d'une phase différente de Pt_2Si .

Lors de la réaction d'un film de nickel avec un substrat de silicium, les phases qui se forment sont Ni_2Si , NiSi et une phase transitoire (Ni_3Si_2 ou $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$). La phase Ni_2Si est la première à croître, suivie de la phase transitoire qui apparaît et disparaît très rapidement. La croissance de Ni_2Si continue ensuite jusqu'à la consommation totale du nickel. La phase NiSi croît ensuite. Le comportement de la phase transitoire est difficile à comprendre, notamment du fait des divergences sur les résultats obtenus dans la littérature. Nous avons cependant mis en évidence, grâce à des expériences de DSC en faisant varier l'épaisseur du film de nickel déposé, que la germination semble jouer un rôle non négligeable sur la formation de la phase transitoire.

L'étude de la réaction du film de nickel allié en platine avec le substrat de silicium, a montré que le Pt a un effet non négligeable sur la séquence de formation des siliciures de nickel :

- Deux pics exothermiques de DSC sont présents: le premier correspond à la croissance latérale de Ni_2Si , ce qui est en accord avec l'observation par SAT d'un germe de Ni_2Si après dépôt et le second correspond à la croissance dans la direction normale.
- Les phases Ni_2Si et NiSi croissent simultanément lors de recuits *in situ* : ceci est certainement dû au ralentissement de la cinétique de formation de Ni_2Si par l'accumulation du platine aux interfaces $\text{Ni(Pt)/Ni}_2\text{Si}$ et $\text{Ni}_2\text{Si/NiSi}$. Ces accumulations peuvent agir comme des barrières de diffusion pour le nickel et/ou diminuer les mobilités d'interface.

- Les phases transitoires n'apparaissent pas, ce qui pourrait être expliquée par l'existence d'une barrière de germination en présence du platine aux interfaces, ou bien par les équilibres ternaires.

Nous avons étudié la cinétique de formation de Ni_2Si en présence du platine par DSC et par DRX *in situ*. Les mesures de DRX *in situ* lors des recuits isothermes montrent une cinétique contrôlée par la diffusion en début de réaction puis ralentie ensuite, tandis que les mesures de DSC montrent une cinétique contrôlée principalement par la réaction lors d'un recuit isochrone rapide.

Dans les trois systèmes (Pd/Si, Pt/Si et Ni(Pt)/Si), la croissance des siliciures est donc contrôlée à la fois par la réaction à l'interface et par la diffusion : la diffusion étant prépondérante pour les épaisseurs importantes et pour les basses températures, alors que l'interface contrôle majoritairement la croissance à haute température et aux faibles épaisseurs. Par les simulations, nous avons pu pour la première fois déterminer les mobilités d'interface pour Pd_2Si , Pt_2Si et Ni_2Si allié en platine. Ces résultats renforcent les observations obtenues précédemment sur le système nickel sur silicium amorphe. La transition d'un régime à un autre est illustrée par la température de transition (diffusion/interface) en fonction de l'épaisseur de transition.

Ensuite, nous avons mesuré la redistribution du platine lors de la formation des siliciures de nickel à basse température et nous avons observé les points suivants :

- Le platine est rejeté dans le film de nickel non consommé du fait principalement d'une faible solubilité du platine dans Ni_2Si , qui est de l'ordre de 1% à 300°C et d'une faible diffusion du platine dans la phase Ni_2Si .
- Le platine s'accumule à l'interface $\text{Ni}_2\text{Si}/\text{NiSi}$ lors de la croissance simultanée de NiSi et Ni_2Si malgré le fait que le platine soit soluble dans la phase NiSi . En effet, le platine ne s'incorpore pas dans la phase NiSi , car son coefficient de diffusion dans NiSi est très probablement faible à basse température. La ségrégation du platine à l'interface contribue aussi à cette accumulation.
- Quand la phase NiSi commence à croître en consommant la phase Ni_2Si , le platine est présent en surface et au milieu de la couche de NiSi .
- A la fin de croissance de la phase NiSi , le platine reste au milieu de la couche de NiSi , sa croissance se faisant au deux interfaces. Ce résultat indique que le coefficient de diffusion de Pt dans NiSi est faible à cette température.

Pour apporter des éléments de compréhension sur la redistribution du Pt, nous avons déterminé expérimentalement la solubilité limite du platine dans Ni_2Si à 800°C de l'ordre de

Conclusion générale

9% en préparant des échantillons massifs de Ni_2Si avec différentes concentrations de platine. Par un calcul simplifié des équilibres pseudo-binaires supposant que Pt_2Si et Ni_2Si forment des solutions idéales, nous avons déduit une solubilité limite de platine dans Ni_2Si de l'ordre de 1% à 300°C. Ceci a été confirmé par le gradient de la concentration du platine dans Ni_2Si , inférieur à 1% observé par SAT. Ainsi, la diffusion et la limite de solubilité sont les principaux facteurs responsables des accumulations du platine aux interfaces.

En prenant en compte les limites de solubilité du Pt et les coefficients de diffusion du Pt dans Ni_2Si et dans Ni, nous avons pu simuler le rejet du platine dans le nickel non consommé (effet snowplow) et dans la phase Ni_2Si observé par SAT sur un échantillon de Ni(Pt) recuit à 290°C.

Par ailleurs, nous nous sommes intéressés à la redistribution de l'arsenic après formation de NiSi par réaction à l'état solide entre un film mince de nickel et un substrat de silicium dopé en arsenic. Les mesures ont été réalisées par SIMS, RBS et MET. Le SIMS est quasiment la seule technique qui permet de caractériser les dopants dans une matrice. Cependant, la quantification au niveau d'une interface est très délicate car une interface peut être considérée comme une matrice supplémentaire pour laquelle il n'est pas possible d'avoir des échantillons de calibration. Ainsi, une partie du travail a consisté à optimiser les conditions expérimentales du SIMS pour cette application et principalement pour les mesures à l'interface NiSi/Si. Nous avons alors observé pour des recuits à basse température que la concentration d'arsenic présente deux pics : l'un près de la surface et l'autre à l'interface NiSi/Si. Suivant les conditions d'analyse du SIMS, ce dernier pic peut apparaître ou disparaître ce qui montre que cette accumulation de l'arsenic à l'interface NiSi/Si est sans doute due à un artefact du SIMS et non à un phénomène physique. Ceci est confirmé par l'absence d'accumulation d'As sur les mesures de RBS ou sur les observations de MET. D'autre part, nous avons montré que l'agglomération de NiSi à haute température est aussi responsable de la modification des profils de l'arsenic à l'interface NiSi/Si.

Pour comprendre les mécanismes fondamentaux de la redistribution de l'arsenic lors de la formation de ces siliciures de nickel, nous avons aussi initié une étude de la diffusion de l'arsenic dans Ni_2Si et NiSi. Nous avons montré que la diffusion de l'arsenic dans NiSi et Ni_2Si est quasiment négligeable à des températures inférieures à 600°C tandis qu'à partir de 650°C, l'arsenic diffuse dans les deux phases. Ces premiers résultats semblent indiquer que la solubilité de l'arsenic dans NiSi est plus faible que celle dans Ni_2Si . Pour déduire les coefficients de diffusion, nous allons continuer les simulations des profils de l'arsenic après différents temps de recuit à 650°C.

Ce travail ouvre des perspectives intéressantes, en particulier celle de mesurer la redistribution des dopants dans les différentes étapes de croissance par sonde atomique tomographique à 3D et de les comparer avec les profils SIMS. Ceci devrait permettre de déduire les mécanismes de redistribution des dopants lors de la formation des siliciures de nickel. La détermination des limites de solubilité de l'arsenic et des coefficients de diffusion de l'arsenic dans les différents siliciures de nickel devrait nous permettre de définir les facteurs responsables de cette redistribution. De même, il serait intéressant de mesurer les coefficients de diffusion du platine dans les différents siliciures de nickel et aussi ceux du palladium. Ceci nous permettrait de mieux comprendre les mécanismes de redistribution des éléments d'alliages lors de la formation des siliciures de nickel.

D'autre part, il serait particulièrement intéressant de regarder plus en détail la cinétique et la morphologie de croissance des siliciures de nickel pur et notamment celles des phases transitoires, pour obtenir une meilleure compréhension des mécanismes de formation des siliciures de nickel. Nous avons d'ailleurs observé que la phase Ni_2Si ne se transforme pas en NiSi tant qu'elle n'est pas complètement relaxée. Ceci indique que les contraintes modifient à la fois la réaction et la diffusion. Il serait donc intéressant d'étudier plus en détails cet effet.

Concernant la formation des siliciures de platine, nous avons remarqué un comportement différent suivant l'épaisseur de métal déposée. Au cours de ce travail, nous avons supposé que la présence des impuretés dans le film de platine est responsable du changement de mode de croissance suivant l'épaisseur. Pour confirmer cette hypothèse, il serait important de réaliser des mesures de DSC en contrôlant la quantité d'impuretés dans le film de platine.

Concernant la mise en évidence de la croissance latérale de la première phase formée, grâce à des mesures originales de DSC, il semble important de confirmer cette hypothèse en réalisant de nouvelles expériences de sonde atomique tomographique à 3D.

Enfin, dans l'objectif d'avoir une meilleure compréhension de la cinétique et de la redistribution d'un troisième élément lors de la croissance d'une phase dans un système ternaire, il faudrait établir un modèle permettant de simuler la cinétique de croissance en prenant en compte le partage de l'élément d'alliage aux interfaces dans un système ternaire. Il semble ainsi important de déterminer les diagrammes ternaires dans les cas étudiés et leur adéquation à l'étude des films minces.

Annexe 1

Les contraintes et déformations mécaniques lors de la réaction d'un film mince avec un substrat

Lorsqu'un film mince est déposé sur un substrat, il existe une surface libre suivant la direction \vec{X}_3 , qui est la normale à la surface de la couche. Il n'y a donc pas de contrainte suivant la normale à la couche et par conséquent, toutes les composantes orientées selon \vec{X}_3 sont nulles. Dans ce cas, la contrainte est dite biaxiale, c'est-à-dire qu'elle ne s'exerce que dans le plan (X_1, X_2) et le tenseur des contraintes se réduit à trois composantes : σ_1 , σ_2 et σ_3 .

Dans le domaine élastique, la loi de Hooke¹ relie les tenseurs de contrainte et la déformation suivant l'expression :

$$\bar{\varepsilon} = [S] \bar{\sigma} \quad \text{Équation 1}$$

Avec S, le tenseur de souplesse.

A partir de la loi de Hooke, nous pouvons déduire les composantes de la déformation $(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3)$ en fonction de la contrainte, toutes les autres composantes de la déformation étant nulles.

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \frac{1}{E} \sigma_1 - \frac{\eta}{E} \sigma_2 \\ \varepsilon_2 &= \frac{\eta}{E} \sigma_1 - \frac{1}{E} \sigma_2 \\ \varepsilon_3 &= \frac{\eta}{E} (\sigma_1 + \sigma_2) \end{aligned} \quad \text{Équation 2}$$

Dans le cas d'un matériau isotrope et d'une contrainte biaxiale, $\sigma = \sigma_1 = \sigma_2$, il ne reste que deux composantes de la déformation que nous pouvons définir : l'une parallèle à la surface $\varepsilon_{//} = \varepsilon_1 = \varepsilon_2$ et l'autre normale à la surface $\varepsilon_{\perp} = \varepsilon_3$, donc l'équation 48 peut se

ramener à :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{//} &= \frac{1-\eta}{E} \sigma \\ \varepsilon_{\perp} &= -\frac{2\eta}{E} \sigma \end{aligned} \quad \text{Équation 3}$$

A partir de cette équation, nous pouvons déduire une relation entre les composantes normale et parallèle de la déformation.

$$\varepsilon_{\perp} = -\frac{2\eta}{1-\eta} \varepsilon_{//} \quad \text{Équation 4}$$

Où η est le coefficient de Poisson, proche de 1/3 et E, le module d'Young.

¹ C. Kittel. Physique de l'état solide. Dunod, 7^{ème} édition, 1998.

Annexe 2

Dérivation d'analyse de Kissinger

Si nous supposons que la croissance d'une phase se fait couche par couche lors de la réaction à l'état solide d'un film mince avec un substrat, le volume formé à chaque instant est directement proportionnel à l'augmentation d'épaisseur de cette phase. Dans ce cas, le dégagement de chaleur ($\frac{dH}{dt}$) mesuré par la DSC est proportionnel au taux de croissance du composé suivant l'expression suivante :

$$\frac{de(t)}{dt} = \beta \frac{de(t)}{dT} = \frac{e_{\max}}{\Delta H} \frac{dH}{dt} \quad \text{Équation 5}$$

Où $e(t)$ est l'épaisseur de la phase et t le temps, $\beta = \frac{dT}{dt}$ la vitesse de chauffage (ou rampe), T la température, ΔH l'enthalpie de réaction et e_{\max} l'épaisseur maximale de la phase en fin de formation.

Le dégagement de chaleur total lors de la formation d'une phase est proportionnel à l'enthalpie de formation (ΔH) de cette phase et est déterminé à partir de l'aire des pics de DSC correspondant à l'effet en question.

$$\Delta H = \frac{1}{\beta} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dH}{dt} dT \quad \text{Équation 6}$$

T_1 et T_2 correspondent aux températures respectives de début et de fin de formation de la phase considérée et $\frac{dH}{dt}$ est la puissance mesurée après soustraction de la ligne de base.

L'analyse de Kissinger² permet de déterminer l'énergie d'activation d'un phénomène en relevant, pour chaque rampe, la température de fin de formation d'une phase.

Si on suppose que la croissance s'écrit de la manière suivante:

$$e(t) = \sqrt{Dt}$$

$$\rightarrow \quad \frac{de}{dt} = \frac{K}{e}$$

avec

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$$

² H. Kissinger. Anal. Chem., **29** (1957) 1702.

$$\int e^n de = \frac{e^{n+1}}{n+1} = \int \frac{K}{\beta} dt \quad \text{Équation 7}$$

Si on utilise l'approximation de Coats et Redfern³ :

$$\int \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dT \approx \frac{k_B T^2}{E} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$$

L'équation 7 peut s'écrire sous la forme suivante en utilisant cette approximation :

$$\frac{\beta}{T^2} = \frac{n+1}{e^{n+1}} \times \frac{K_0 k_B}{E} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad \text{Équation 8}$$

Il suffit de reporter le logarithme du quotient « rampe » sur le carré de la température du pic en fonction de l'inverse de la température du pic, comme le montre l'équation suivante :

$$\text{Log}\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = -\frac{Ed}{K_B T} + C \quad \text{Équation 9}$$

où T est la température du pic qui correspond à une rampe donnée, Ed l'énergie d'activation, K_B la constante de Boltzmann et C une constante qui comprennent plusieurs termes.

Néanmoins, cette technique ne permet pas de déterminer le mécanisme qui contrôle la croissance de cette phase.

³ A. W. Coats et J. P. Redfern, Nature **201** (1964) 68.

Annexe 3

Calcul simplifié d'une coupe isotherme du diagramme ternaire Ni-Pt-Si

On connaît assez peu de choses sur les diagrammes ternaires entre deux métaux (A et B) et le silicium. De même, on connaît assez mal les fonctions thermodynamiques des siliciures et même leur énergie de formation n'est pas toujours connue. De plus, certaines phases n'apparaissent pas en films minces et on a donc des équilibres métastables.

Nous avons donc voulu développer un programmeⁱ permettant de calculer simplement les équilibres ternaires et des coupes isothermes avec des hypothèses très simplificatrices qui sont que les deux métaux sont sous le même réseau (A substitue B et vice versa) et que toutes les phases peuvent être décrites par des solutions solides idéales.

Pour un calcul simple du ternaire A-B-Si, nous avons donc supposé que :

- deux éléments métalliques similaires A et B (comme Pt et Ni) : nous supposons que les atomes B se substituent aux atomes A dans A_mC_n et donc se situent dans le même sous réseau. Ceci équivaut à définir un composé stœchiométrique en C $(A_{1-y}B_y)_mC_n$ et à utiliser le modèle de sous-réseauⁱⁱ.
- que la ligne d'isoconcentration ($x=1/3$) peut être décrite comme un diagramme pseudo-binaireⁱⁱⁱ entre B_mC_n et A_mC_n , où les phases A_mC_n et B_mC_n jouent les mêmes rôles que les éléments purs A et B (cette hypothèse a été **vérifié** par calcul plus complet du diagramme ternaire cf paragraphe II.3).
- que deux structures existent : α , la phase $(A_{1-y}B_y)_mC_n$ avec la structure de la phase A_mC_n et β , la phase $(A_{1-z}B_z)_mC_n$ avec la structure de la phase B_mC_n .
- que les solutions solides pseudo-binaires peuvent être décrite comme des solutions idéales et que

L'énergie de Gibbs molaire est donnée par l'équation suivante :

$$G^\alpha = (1-y)^0 G^\alpha_{A_mC_n} + y^0 G^\alpha_{B_mC_n} + \frac{m}{m+n} RT(y \ln y + (1-y) \ln(1-y)) \quad \text{Équation 10}$$

où $^0 G^\alpha_{A_mC_n}$ et $^0 G^\alpha_{B_mC_n}$ correspondent aux énergies de Gibbs de formation de A_mC_n pur et B_mC_n pur, R à la constante des gaz et T à la température absolue. Le dernier terme de l'équation 6 représente le terme entropique de mélange entre A et B sur le sous réseau.

y correspond à la concentration de B_mC_n (α) dans A_mC_n (α) : $y = \frac{n_{B_mC_n}^\alpha}{n_{B_mC_n}^\alpha + n_{A_mC_n}^\alpha}$

L'énergie de Gibbs peut s'écrire en fonction des potentiels chimiques de A_mC_n et B_mC_n respectivement $\mu_{A_mC_n}^\beta$ et $\mu_{B_mC_n}^\beta$. $G^\beta = (1-y)\mu_{A_mC_n}^\beta + y\mu_{B_mC_n}^\beta$ **Équation 11**

Les potentiels chimiques peuvent être déduits en utilisant l'équation suivante :

$$\mu_{B_mC_n}^\beta = G^\beta + (1-y)\frac{dG^\beta}{dy}$$

Donc les potentiels chimiques de A_mC_n et B_mC_n dans la structure β sont :

$$\mu_{B_mC_n}^\beta = {}^0G_{B_mC_n}^\beta + \frac{m}{m+n}RT \ln y \quad \text{Équation 12}$$

$$\mu_{A_mC_n}^\beta = {}^0G_{A_mC_n}^\beta + \frac{m}{m+n}RT \ln(1-y) \quad \text{Équation 13}$$

Pour la phase α ,

$$\mu_{B_mC_n}^\alpha = {}^0G_{B_mC_n}^\alpha + \frac{m}{m+n}RT \ln z \quad \text{Équation 14}$$

$$\mu_{A_mC_n}^\alpha = {}^0G_{A_mC_n}^\alpha + \frac{m}{m+n}RT \ln(1-z) \quad \text{Équation 15}$$

Avec $z = \frac{n_{B_mC_n}^\alpha}{n_{B_mC_n}^\alpha + n_{A_mC_n}^\alpha}$, z correspond à la concentration de B_mC_n (α) dans A_mC_n (α) :

Les équations 12, 13, 14 et 15 donnent si les 2 phases ont une même composition en concentration:

$$\mu_{B_mC_n}^\beta = {}^0G_{B_mC_n}^\beta + \frac{m}{m+n}RT \ln y = \mu_{B_mC_n}^\alpha = {}^0G_{B_mC_n}^\alpha + \frac{m}{m+n}RT \ln z$$

$$\mu_{A_mC_n}^\beta = {}^0G_{A_mC_n}^\beta + \frac{m}{m+n}RT \ln(1-y) = \mu_{A_mC_n}^\alpha = {}^0G_{A_mC_n}^\alpha + \frac{m}{m+n}RT \ln(1-z)$$

$$\frac{y}{z} = \exp\left(\frac{m+n}{m} \frac{{}^0G_{B_mC_n}^\alpha - {}^0G_{B_mC_n}^\beta}{RT}\right) = e^{\alpha\beta} \quad \text{et} \quad \frac{1-y}{1-z} = \exp\left(\frac{m+n}{m} \frac{{}^0G_{A_mC_n}^\alpha - {}^0G_{A_mC_n}^\beta}{RT}\right) = e^{\alpha\beta}$$

$$y = \frac{e^{\alpha\beta} - 1}{e^{\alpha\beta} / e^{\beta\alpha} - 1} = \frac{e^{\alpha\beta} - 1}{e^{\beta\alpha} - 1} \quad \text{Équation 16}$$

L'équation 16 permet de calculer l'équilibre pseudo-binaire et de déterminer y la concentration de B_mC_n dans A_mC_n à une température donné.

Si on remplace les phases B_mC_n et A_mC_n par Pt_2Si et Ni_2Si et si on estime les enthalpies libres de formation des phases métastables (${}^0G_{B_mC_n}^\alpha$ et ${}^0G_{A_mC_n}^\beta$), par exemple à partir des données expérimentales, nous pouvons déterminer la solubilité limite du platine dans la phase Ni_2Si .

Pour le calcul de la coupe isotherme du ternaire, des équations similaires à l'équation 17 couplées dans certains cas à des résolutions numériques ont été développées.

Référence :

ⁱ Programme TPD_silicide, D. Mangelinck, 2006.

ⁱⁱ M. Hillert and L. I. Staffanson, Acta Chem. Scand. **24**, (1970) 3618.

ⁱⁱⁱ M. Hillert, Thermodynamics of Phase Equilibria and Transformations (Course notes, Division of Physical Metallurgy, Royal Institute of Technology, Stockholm, 1993).

Résumé :

L'objectif de cette étude est de caractériser la redistribution d'éléments d'alliages et de dopants au cours des premiers stades de formation des siliciures de Ni. Pour cela, nous avons étudié la nature, la séquence et la cinétique des phases formées, dans un premier temps pour les systèmes binaires Pd/Si, Pt/Si et Ni/Si, puis pour les systèmes ternaires (Ni,Pt)/Si et Ni/(Si, As) présentant un intérêt technologique pour la nanoélectronique. Ainsi, nous avons couplé des techniques de caractérisation originales (calorimétrie différentielle à balayage sur films minces, sonde atomique tomographique, diffraction des rayons X *in situ*) pour mesurer la redistribution du Pt dans les phases formées et leurs cinétiques de croissance. Nous avons pu développer un modèle pour décrire les premiers stades de croissance de ces siliciures alliés et dégager les mécanismes mis en jeu ainsi que les facteurs limitant la redistribution des éléments d'alliage et des dopants.

Mots-clés: *Siliciure Ni/Si, Pd/Si, Pt/Si, Ni(Pt)/Si et Ni(Pd)/Si - Germination et Croissance – Redistribution – Pulvérisation Cathodique - Calorimétrie Différentielle à Balayage- Diffraction des Rayons X in situ -Sonde Atomique Tomographique à 3D – SIMS - RBS.*

Abstract :

The objective of this study is to characterize the redistribution of alloys elements and of dopants during first stages of formation of Ni silicides. For that, we studied the nature, the sequence and the kinetics of the formed phases, initially for the binary systems Pd/Si, Pt/Si and Ni/Si, then for the ternary systems (Ni, Pt)/Si and Ni/(Si, As) being of technological interest for the nanoelectronic industry. Thus, we coupled original techniques of characterization (differential scanning calorimetry on thin films, tomographic atomic probe, x-rays diffraction in situ) to measure the redistribution of Pt in the formed phases and their growth kinetic. We could develop a model to describe the first stages of growth of these alloyed silicides and to deduce the mechanisms brought into play as well as the factors limiting the redistribution of the alloy elements and the dopants.

Keys words: *Silicide Ni/Si, Pd/Si, Pt/Si, Ni(Pt)/Si et Ni(Pd)/Si- Nucleation and Growth – Redistribution – Cathode Sputtering – Differential Scanning Calorimetry- in situ X Ray Diffraction – 3D Tomographic Atom Probe– SIMS - RBS.*